

1 сентября

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора).

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 122, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

И. И. Данилюк. О задаче с косо́й производной для эллиптических систем первого порядка	9
М. И. Кадец. О слабой и сильной сходимости.	13
А. В. Лотоцкий. Об асимптотическом поведении аналитических функций . .	17
А. В. Погорелов. О преобразовании изометричных поверхностей	20
К. М. Фишман. О связи метода близких систем в специальных линейных топологических пространствах с некоторыми вопросами теории возмущения линейных операторов в банаховых пространствах	22
В. Г. Хрипун. Функции аналитические относительно гиперболического оператора с двумя независимыми переменными.	26

ГИДРОМЕХАНИКА

К. А. Ситников. Инварианты однородной и изотропной турбулентности в сжимаемой вязкой жидкости	29
И. С. Шикин. О точных решениях уравнений одномерной газодинамики с ударными и детонационными волнами	33

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

И. И. Ворович. Некоторые вопросы устойчивости оболочек в большом . . .	37
--	----

АСТРОНОМИЯ

В. В. Соболев. О светимости горячих звезд	41
---	----

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. Э. Майер и Д. В. Ширков. О двухмерной модели Тирринга	45
--	----

ФИЗИКА

Я. Б. Зельдович, С. Б. Кормер, М. В. Сеницын и А. И. Куряпин. Температура и теплоемкость плексигласа, сжатого ударной волной	48
--	----

А. Л. Полякова. О поглощении звука конечной амплитуды в релаксирующей среде	51
Г. В. Спивак, Э. Играс и И. С. Желудев. Об особенностях доменной структуры сегнетоэлектриков, выявляемых при электронномикроскопической визуализации	54

ГЕОФИЗИКА

А. С. Монин и А. М. Обухов. Основные типы движений бароклинной атмосферы в поле силы Кориолиса	58
Г. В. Розенберг и И. М. Михайлин. Экспериментальное обнаружение эллиптичности поляризации рассеянного света	62

БИОФИЗИКА

З. Н. Фалеева. Изменение картины периферической крови мышей при общем облучении с экранированием селезенки и при локальном облучении селезенки	65
--	----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Д. И. Шилькрут. К теории развития реальных микротрещин в твердых телах в процессах деформации	69
---	----

ХИМИЯ

Б. А. Арбузов и З. Г. Исаева. О продуктах реакции окисей α -пинена и Δ^3 -карена с уксусным ангидридом	73
В. Г. Воронин, О. Н. Толкачев и Н. А. Преображенский. Синтез рацемического тубокурарина	77
В. В. Зеленцов, И. А. Савич и Викт. И. Спицын. К вопросу о стереохимии внутрикомплексных соединений ванадила	80
И. Н. Назаров, И. И. Бакеев и Х. Вергин. Синтез полиеновых альдегидов и кетонов конденсацией ацеталей альдегидов с виниловым и изопропениловым эфирами	82
А. М. Рубинштейн, Ю. А. Эльтеков и К. И. Словецкая. Хемосорбция изопропилового спирта на катализаторах — ферроалюмогелях	86

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. Будов и В. В. Лосев. Изучение электродных процессов на амальгаме цинка методом радиоактивных индикаторов	90
Ф. И. Вилесов, Б. Л. Курбатов и А. Н. Теренин. Масс-спектрометрическое исследование фотоионизации и фотодиссоциации паров аминов	94
В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев и Х. Вергин. О возникновении геометрически упорядоченных структур в аморфных полимерах	97
Г. Н. Карцев, Я. К. Сыркин, В. Ф. Миронов и Е. А. Чернышев. Дипольные моменты некоторых кремнийорганических соединений	99
Н. А. Клейменов и А. Б. Налбандян. К вопросу о роли озона в инициировании реакций окисления насыщенных газообразных углеводородов	103
Ю. П. Никитин и О. А. Есин. О кинетике ионного обмена между мегаллом и шлаком	106
С. М. Скуратов и М. П. Козина. Теплота горения тетрагидропирана	109

БИОХИМИЯ

Н. Г. Доман, Л. Н. Хаджи-Мурат и С. Е. Демина. Единство и особенности пути ассимиляции углерода различными видами растений	111
--	-----

ГЕОЛОГИЯ

Н. А. Белов и Н. Н. Лапина. Новые данные о стратификации донных отложений Арктического бассейна Северного Ледовитого океана	115
Н. С. Бескровный. Нефтепроявления в вулканических трубках Сибирской платформы	119
М. Ф. Дашко и С. П. Гридина. Новые данные по расщеплению угольных пластов Карагандинского бассейна	123

А. Д. Слюсарев. Роды <i>Lichagewia</i> Einor и <i>Permospirifer</i> Kulikov в Казанском море Русской платформы	127
--	-----

ЭКОЛОГИЯ

М. А. Летичевский. К вопросу об озимых и яровых расах у белорыбицы <i>Stenodus leucichthys</i> (Güldenstädt)	131
В. Н. Фурсов. Дождевые черви на травяных и хлопковых полях Южной Туркмении	134

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. В. Дылис. О происхождении брахибласт у <i>Larix</i>	138
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ю. В. Ракитин и И. Л. Шидловская. О детоксикации некоторых синтетических веществ в растениях	142
--	-----

ЗООЛОГИЯ

И. Б. Бирман. О распространении и нерестовых миграциях горбуши (<i>Oncorhynchus gorbuscha</i> Walb.) в северо-западной части Тихого океана	146
---	-----

МОРФОЛОГИЯ

Ф. С. Замбриборщ. Об особенностях строения кровеносной системы умбры (<i>Umbra krameri</i> Walbaum) в связи с использованием плавательного пузыря как дополнительного органа дыхания	149
---	-----

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

В. Н. Жеденов. Основные особенности формирования и развития сердца у высших плацентарных животных и у человека в историческом освещении	152
---	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

Я. А. Меерсон. К вопросу о развитии функции отвлечения и обобщения	156
--	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

I. I. Daniliuk. On a problem involving a skew derivative for first order elliptical systems	9
M. I. Kadets. On strong and weak convergence	13
A. V. Lototsky. On the asymptotic behaviour of analytic functions	17
A. V. Fogorelov. On the transformation of isometric surfaces	20
K. M. Fishman. On the relationship between the method of close systems in special linear topological spaces and certain problems of the theory of perturbation of linear operators in Banach spaces	22
V. G. Khriptun. Functions analytical with respect to a hyperbolic operator involving two independent variables	26

FLUID MECHANICS

K. A. Sitnikov. Invariants of homogeneous and isotropic turbulence in a compressible viscous fluid	29
I. S. Shikin. On exact solutions of equations with shock waves and detonation waves in one-dimensional gas dynamics	33

THEORY OF ELASTICITY

I. I. Vorovich. Certain problems of shell stability in the large	37
--	----

<i>ASTRONOMY</i>	<i>Pages</i>
V. V. Sobolev. Luminosities of hot stars	41
<i>MATHEMATICAL PHYSICS</i>	
M. E. Mayer and D. V. Shirkov. On Thirring's two-dimensional model	45
<i>PHYSICS</i>	
J. B. Zeldovich, S. B. Kormer, M. V. Sinitsyn and A. I. Kuriapin. Temperature and specific heat of plexiglas compressed by a shock wave	48
A. L. Poliakova. Absorption of sound of finite amplitude in a relaxing medium .	51
G. V. Spivak, E. Igras and I. S. Zheludev. Some features of the domain structure . . . of ferroelectrics as brought out by electron microscope visualization	54
<i>GEOPHYSICS</i>	
A. S. Monin and A. M. Obukhov. The main types of the baroclinic] atmosphere motions in the field of Coriolis force	58
G. V. Rosenberg and I. M. Mikhailin. Experimental detection of the ellipticity of scattered light polarization	62
<i>BIOPHYSICS</i>	
Z. N. Faleeva. Variation in the picture of the peripheral blood in mice subjected to total irradiation under spleen screening and under its local irradiation	65
<i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
D. I. Shilkrut. On the theory of the development of real microcracks in solids subjected to deformation	69
<i>CHEMISTRY</i>	
B. A. Arbusov and Z. G. Isaeva. Products formed when the oxides of α -pinene and Δ^8 -carene react with acetic anhydride.	73
V. G. Voronin, O. N. Tolkachev and N. A. Preobrazhensky. The synthesis of racemic tubocurarine	77
V. V. Zelentsov, I. A. Savich and Vict. I. Spitzyn. On the stereochemistry of intracomplex compounds of vanadium	80
I. N. Nazarov, I. I. Nazarova and I. V. Torgov. The production of polyene aldehydes and ketones by the condensation of aldehyde acetals with vinyl and isopropenyl ethers	82
A. M. Rubinstein Yu. A. Eltekov and K. I. Slovetskaya. Chemosorption of isopropyl alcohol on ferroalumina gel catalysts	86
<i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>	
G. M. Budov and V. V. Lossev. A study of electrode processes on zinc amalgam by means of radioactive indicators	90
F. I. Vilesov, B. L. Kurbatov and A. N. Terenin. A mass-spectrometric investigation of the photoionization and photodissociation of amine vapour	94
V. A. Kargin, N. F. Bakeev and Kh. Vergin. Formation of geometrically ordered structures in amorphous polymers	97
G. N. Kartsev, J. K. Syrkin, V. F. Mironov and E. A. Chernyshev. Dipole moments of some organosilicic compounds	99
N. A. Kleimenov and A. B. Nalbandian. On the rôle of ozone in initiating the oxidation of saturated gaseous hydrocarbons	103
Yu. P. Nikitin and O. A. Esin. On the kinetics of ionic exchange between metal and slag	106
S. M. Skuratov and M. P. Kozina. The combustion heat of tetrahydropyran . .	109
<i>BIOCHEMISTRY</i>	
N. G. Doman, L. N. Khadji-Murat and S. E. Demina. The unity and the particular traits in the way of carbon assimilation by different plant species	111

N. A. Belov and N. N. Lapina. New data on the stratification of the Arctic ocean basin	115
N. S. Beskrovny. Evidence of oil in the volcanic pipes of the Siberian platform	119
M. F. Dashko and S. P. Gridina. New data concerning the splitting of coal seams of the Karaganda basin	123

PALEONTOLOGY

A. D. Sliusareva. The genera Licharewia Einor and Permospirifer Kulikov in the Kazan sea of the Russian platform	127
--	-----

ECOLOGY

M. A. Letichevsky. On the problem of winter- and spring-varieties in Stenodus leucichthys (Güldenstädt)	131
V. N. Fursov. Earthworms upon grassland and cotton plantations of South Turkmenia	134

PLANT MORPHOLOGY

N. V. Dylis. On the origin of brachyblasts in the larch	138
---	-----

PLANT PHYSIOLOGY

Yu. V. Rakitin and I. L. Shidlovskaya. Detoxication of some synthetic compounds in plants	142
---	-----

ZOOLOGY

I. B. Birman. On the distribution and spawning migrations of Oncorhynchus gorbuscha Walb. in the north-western part of the Pacific	146
--	-----

MORPHOLOGY

F. S. Zambrishch. On the peculiar traits of the structure of the circulatory system in Umbra krameri Walbaum using its flotation bladder as a supplementary respiratory organ	149
---	-----

EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

V. N. Zhedenov. Fundamental peculiar features in the formation and development of heart in higher placental animals and in man in their historical aspects	152
--	-----

PHYSIOLOGY

J. A. Meerson. On the problem of the development of the abstraction and generalization function	156
---	-----

ПОПРАВКА

В нашей статье, помещенной в ДАН, т. 112, № 5, 1957 г. (А. Е. Арбузов и М. Г. Имаев «Омыление и переэтерификация полных эфиров фосфористой кислоты»):

	Напечатано	Следует читать
Стр. 857, строка 3 снизу	второго порядка $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	первого порядка $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$
Стр. 857, строка 7 снизу	первого порядка $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	второго порядка $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$

А. Арбузов
М. Имаев

И. И. ДАНИЛЮК

**О ЗАДАЧЕ С КОСОЙ ПРОИЗВОДНОЙ ДЛЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ
СИСТЕМ ПЕРВОГО ПОРЯДКА**

(Представлено академиком И. Н. Векуа 11 IV 1958)

1. Пусть G — область на плоскости $z = x + iy$ и $\Gamma = \sum_{j=0}^m \Gamma_j$ — граница G , состоящая из простых, замкнутых, не пересекающих друг друга H -непрерывных кривых, причем Γ_0 содержит внутри себя все остальные. В области G рассмотрим уравнение

$$\frac{\partial f(z)}{\partial \bar{z}} = B(z) \overline{f(z)}, \quad f = u + iv, \quad \frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (1)$$

эквивалентное системе двух действительных уравнений относительно u, v . Настоящая работа посвящена следующей задаче.

Задача В. Найти комплекснозначную непрерывную в $G + \Gamma$ функцию $f = u + iv$, представляющую собой обобщенное решение уравнения (1) в области G , имеющую непрерывно продолжимую на Γ производную $\partial f / \partial \bar{z}$ и удовлетворяющую на Γ граничному условию

$$\operatorname{Re} \left[a \frac{\partial f}{\partial \bar{z}} + bf \right] = \gamma, \quad \frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (2)$$

где a, b и γ — заданные на Γ функции.

К задаче В сводится граничная задача для общей эллиптической системы первого порядка на плоскости с краевым условием вида $\alpha u_x + \beta u_y + \gamma v_x + \delta v_y + \mu u + \nu v = g$; для гармонических функций она впервые поставлена Пуанкаре. В классе аналитических функций в общем случае эта задача исследована в работе И. Н. Векуа ⁽⁴⁾, где установлены необходимые и достаточные условия ее разрешимости в терминах соответствующего сингулярного интегрального уравнения, эквивалентного задаче. В книге ⁽⁵⁾ она изучена для уравнения второго порядка. Непосредственно задача В изучалась в работе ⁽³⁾, где введена сопряженная задача; в ее терминах даны необходимые и достаточные условия разрешимости, установлено соотношение теоремы 4 (см. ниже). В настоящей работе предлагается иной подход к этим вопросам.

Основным средством изучения задачи В является некоторая вспомогательная эквивалентная ей задача типа Римана — Гильберта для эллиптических систем трех комплексных уравнений первого порядка, краевое условие которой не содержит производных искомых функций.

Теорема 1. Допустим, что функция $B(z)$ обладает внутри G обобщенной производной $B \in L_p(G)$, $p > 2$. Если функция $f(z)$ представляет решение задачи В, то три функции

$$F_1(z) = f(z), \quad F_2(z) = \frac{\partial f(z)}{\partial \bar{z}}, \quad F_3(z) = \overline{f(z)} \quad (3)$$

удовлетворяют системе дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial F_1}{\partial \bar{z}} = B \bar{F}_1, \quad \frac{\partial F_2}{\partial \bar{z}} = B_z \bar{F}_1 + |B|^2 F_1, \quad \frac{\partial F_3}{\partial \bar{z}} = \bar{F}_2 \quad (4)$$

внутри области G и краевым условиям

$$\operatorname{Re}[aF_2 + bF_1] = \gamma, \quad \operatorname{Re}[F_1 - F_3] = 0, \quad \operatorname{Re}[iF_1 + iF_3] = 0 \quad (5)$$

на контуре Γ . Обратно, если система непрерывных в $G + \Gamma$ функций F_1, F_2, F_3 решает задачу (4), (5), то первая функция F_1 дает решение исходной задачи В.

Доказательство. Прямое утверждение теоремы получается просто: первое уравнение (4) есть уравнение (1) в обозначениях (3). Второе уравнение получается из первого дифференцированием оператором $\partial/\partial \bar{z}$, если учесть после этого еще раз уравнение (1). Третье уравнение следует из второго и третьего соотношений (3). Первое краевое условие (5) есть условие (2) в новых обозначениях, остальные два краевых условия (5) означают обращение в нуль на Γ действительной и мнимой частей разности $F_1 - \bar{F}_3$, тождественно исчезающей в силу соотношений (3).

Для доказательства обратного утверждения, очевидно, достаточно установить тождество $F_2(z) \equiv \partial F_1/\partial \bar{z}$, так как тогда первое краевое условие (5) и первое уравнение из системы (4) показывают, что функция $F_1(z)$ решает задачу В. Дифференцируя последнее уравнение (4) оператором $\partial/\partial \bar{z}$ и учитывая второе уравнение (4), получим

$$\frac{\partial^2 F_3}{\partial \bar{z} \partial z} = \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial \bar{z}} = \bar{B}_z F_1 + |B|^2 \bar{F}_1. \quad (6)$$

В первом тождестве (4) перейдем к комплексно сопряженным значениям и продифференцируем его оператором $\partial/\partial \bar{z}$; с учетом того же первого тождества получим

$$\frac{\partial^2 \bar{F}_1}{\partial \bar{z} \partial z} = \frac{\partial}{\partial \bar{z}} (\bar{B} F_1) = \bar{B}_z F_1 + |B|^2 \bar{F}_1. \quad (7)$$

Из тождеств (6) и (7) следует, что разность $F_1 - \bar{F}_3$ есть комплекснозначное решение уравнения Лапласа $\Delta(F_1 - \bar{F}_3) = 0$, и так как из последних двух условий (5) следует тождественное исчезновение разности $F_1 - \bar{F}_3$ на Γ , то $F_1(z) = F_3(z)$ в области G . Но тогда из последнего тождества (4) получаем $\partial \bar{F}_3/\partial \bar{z} = \partial F_1/\partial \bar{z} = F_2(z)$, чем и завершается доказательство теоремы 1.

2. Назовем задачу (4), (5) задачей С. Это есть краевая задача типа Римана — Гильберта для эллиптической системы (4). Всякое решение системы (4), непрерывное в $G + \Gamma$, удовлетворяет системе интегральных уравнений

$$F(z) = -\frac{1}{\pi} \iint_G \frac{A(t)F(t) + B(t)\bar{F}(\bar{t})}{t-z} + \Phi(z), \quad (8)$$

где обозначено

$$F = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ |B|^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} B & 0 & 0 \\ B_z & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{F(t) dt}{t-z};$$

обратно, любое решение системы (8), где $\Phi(z)$ — совершенно произвольный непрерывный в $G + \Gamma$ вектор аналитических функций, представляет также решение системы (4). Кроме того, система (8) разрешима при любой правой части $\Phi(z)$, что легко следует из разрешимости аналогичного уравнения для одной функции и из специального строения матриц A, B . Краевое

условие (5) в матричной записи имеет вид

$$\operatorname{Re} [g(t) F(t)] = h(t), \quad g = \begin{pmatrix} b & a & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ i & 0 & i \end{pmatrix}, \quad h = \begin{pmatrix} \gamma \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

так что $\det g(t) = -2ia(t)$, $t \in \Gamma$.

Мы предположим для дальнейшего, что функции a, b, γ , заданные на Γ , непрерывны в смысле Гельдера и что $B, B_z \in L_p(G)$, $p > 2$. Кроме того, мы предположим, что $a(t) \neq 0$ при любом $t \in \Gamma$ и обозначим через κ приращение $\arg \overline{a(t)}$ при обходе Γ в положительном направлении:

$$\kappa = \frac{1}{2\pi} [\arg \det g(t)]_{\Gamma} = \frac{1}{2\pi} [\arg \overline{a(t)}]_{\Gamma}.$$

Решая систему (8) с произвольной аналитической функцией $\Phi(z)$ в правой части, получим общее представление всех регулярных в G непрерывных в $G + \Gamma$ решений системы (4) через три аналитические функции:

$$F(z) = \Phi(z) + \int_G [\Gamma_1(z, t) \Phi(t) + \Gamma_2(z, t) \overline{\Phi(t)}] d\sigma_t, \quad (10)$$

где $\Gamma_1(z, t)$, $\Gamma_2(z, t)$ — вполне определенные комплекснозначные матрицы-резольвенты системы (8). Свойства этих резольвентных матриц аналогичны свойствам резольвент в случае одного уравнения (1).

3. С использованием представления (10) задача С приводится к системе сингулярных интегральных уравнений $A\mu = h_1$ с неизвестной действительной вектор-функцией $\mu(t)$ (1), причем эта система в силу предположения $a(t) \neq 0$, $t \in \Gamma$, будет нормального типа. На основании общей теории систем сингулярных интегральных уравнений нормального типа (2) доказывается теорема:

Теорема 2. Однородная задача $\overset{0}{C}$ (задача С при $h=0$), а с ней и однородная задача $\overset{0}{B}$ (задача В при $\gamma=0$) имеют только конечное число линейно независимых над полем действительных чисел решений. Для разрешимости задачи С, а значит и задачи В, необходимо и достаточно, чтобы выполнялись условия

$$\int_{\Gamma} h(t) \chi_j(t) ds = 0, \quad j = 1, 2, \dots, q,$$

где χ_j — решения сопряженной системы уравнений $A^*(\chi) = 0$.

4. Введем в рассмотрение однородную задачу $\overset{0}{C^*}$, сопряженную задаче С.

Задача $\overset{0}{C^*}$. Требуется определить регулярное в области G и непрерывное в $G + \Gamma$ решение сопряженной к (4) системы дифференциальных уравнений (штрих означает транспонирование)

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = -A' \Psi - \overline{B' \Psi},$$

удовлетворяющее на контуре краевому условию

$$\operatorname{Re} \left[\frac{dt}{ds} g'^{-1}(t) \Psi(t) \right] = 0,$$

где $t = t(s)$ — точка контура Γ .

При помощи теоремы 2 устанавливается необходимое и достаточное условие разрешимости исходной задачи В в терминах решений однородной сопряженной задачи $\overset{0}{C^*}$:

Теорема 3. Задача С, а с нею и задача В разрешимы тогда и только тогда, когда для любого решения $\Psi(z)$ задачи $\overset{0}{C}_*$ выполняются условия

$$\int_{\Gamma} h(t) g'^{-1}(t) \Psi(t) dt = 0;$$

задачи С и В разрешимы при любой правой части тогда и только тогда, когда задача $\overset{0}{C}_*$ не имеет, кроме тривиальных, никаких других решений.

Обозначим еще через l и l_* числа линейно независимых решений однородных задач $\overset{0}{C}$ и $\overset{0}{C}_*$ соответственно.

Теорема 4. Между числами κ , l , l_* и m существует зависимость

$$l - l_* = 2\kappa - 3(m - 1)$$

$((m + 1) - \text{число связности области } G)$.

Из теорем 3 и 4, между прочим, следует, что если задача $\overset{0}{B}$ не имеет решений ($l = 0$) и $2\kappa = 3(m - 1)$, то $l_* = 0$, значит, задача В всегда и однозначно разрешима, и обратно (в ⁽³⁾ этот результат получен иным путем).

5. В заключение заметим, что мы могли бы предполагать уравнение неоднородным, а также предполагать, что в (1) и условии (2) выступают не функции B , a , b , а некоторые треугольные матрицы порядка n . Тогда κ будет равно приращению $\arg \det \overline{a}(t)$ вдоль Γ , и формулировки теорем 1, 2 и 3 остаются без изменений; в теореме же 4 мы получим соотношение

$$l - l_* = 2\kappa - 3n(m - 1).$$

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
3 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Векуа, Матем. сборн., **31** (73), 2 (1952). ² Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М.—Л., 1946. ³ Б. Боярский, ДАН, **102**, № 2, 201 (1955). ⁴ И. Н. Векуа, Тр. Тбилисс. матем. инст., **11**, 109 (1942). ⁵ И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптических уравнений, М.—Л., 1948.

М. И. КАДЕЦ

О СЛАБОЙ И СИЛЬНОЙ СХОДИМОСТИ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 5 V 1958)

Известно следующее предложение, связывающее понятия слабой и сильной сходимости:

Теорема 1. Если последовательность x_n элементов равномерно выпуклого пространства слабо сходится к элементу x и $\lim_{n \rightarrow \infty} \|x_n\| = \|x\|$, то последовательность x_n сходится к x сильно⁽¹⁾.

Эта теорема была перенесена Выборным⁽²⁾ на локально равномерно выпуклые пространства⁽³⁾.

В настоящей заметке будет доказана:

Теорема 2. В любом сепарабельном пространстве Банаха можно ввести новую норму, эквивалентную прежней, такую, что для любых элементов x_n и x из

$$x_n \xrightarrow{cl} x, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \|x_n\| = \|x\| \quad (1)$$

следует

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|x_n - x\| = 0. \quad (2)$$

Мы докажем эту теорему для пространства C непрерывных функций, определенных на $[0, 1]$, а затем воспользуемся универсальностью C в классе сепарабельных банаховых пространств.

На множестве непрерывных на $[0, 1]$ функций определим норму

$$\|f(t)\| = \max_{0 \leq t \leq 1} |f(t)| + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f, \frac{1}{k}\right), \quad (3)$$

где $\omega(f, \delta)$ — модуль непрерывности функции $f(t)$:

$$\omega(f, \delta) = \max_{|t' - t''| \leq \delta} |f(t') - f(t'')|.$$

Так как $\omega(f, \delta) \leq 2 \max_{0 \leq t \leq 1} |f(t)|$, то норма (3) эквивалентна норме пространства C :

$$\max_{0 \leq t \leq 1} |f(t)| \leq \|f(t)\| \leq 3 \max_{0 \leq t \leq 1} |f(t)|.$$

Пространство непрерывных функций с нормой (3) будем обозначать C^* . Докажем некоторые вспомогательные предложения.

Лемма 1. Если последовательность $\varphi_n(t)$ сходится к нулю в каждой точке отрезка $[0, 1]$ и $\|\varphi_n\| = 1$, то для любого $\delta > 0$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \omega(\varphi_n, \delta) \geq 1/3. \quad (4)$$

Возьмем n_0 настолько большим, чтобы для всех $n > n_0$ и произвольного $\varepsilon > 0$ неравенство $|\varphi_n(t)| < \varepsilon$ выполнялось на множестве E , мера которого

больше $1 - \delta$. Если $\varphi_n(t'_n) = \max_{0 \leq t \leq 1} |\varphi_n(t)|$, $t'_n \in E$ и $|t'_n - t''_n| < \delta$, то

$$|\varphi_n(t'_n) - \varphi_n(t''_n)| > \max_{0 \leq t \leq 1} |\varphi_n(t)| - \varepsilon,$$

откуда следует (4).

Лемма 2. Если последовательность $\varphi_n(t)$ сходится к нулю в каждой точке отрезка $[0, 1]$, то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \omega(f + \varphi_n, \delta) \geq \omega(f, \delta) \quad (5)$$

для любой непрерывной функции $f(t)$ и $\delta > 0$.

Пусть $|t' - t''| \leq \delta$ и $|f(t') - f(t'')| = \omega(f, \delta)$. Возьмем n_0 настолько большим, чтобы для всех $n > n_0$ и произвольного $\varepsilon > 0$ выполнялись неравенства $|\varphi_n(t')| < \varepsilon/2$ и $|\varphi_n(t'')| < \varepsilon/2$; тогда

$$|f(t') + \varphi_n(t') - f(t'') - \varphi_n(t'')| \geq |f(t') - f(t'')| - \varepsilon,$$

откуда следует (5).

Пусть теперь $\varphi_n \in C^*$ — слабо сходящаяся к нулю последовательность такая, что $\|\varphi_n\| > 3\varepsilon > 0$, а f — произвольный элемент из C^* . Определим индекс $q = q(\varepsilon)$ так, чтобы

$$\omega\left(f, \frac{1}{k}\right) < \frac{\varepsilon}{8} \quad \text{при } k > q. \quad (6)$$

Выберем n так, чтобы удовлетворить условиям

$$\sum_{k=q+1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(\varphi_n, \frac{1}{k}\right) > \frac{\varepsilon}{2^{q+1}}, \quad (7)$$

что можно сделать на основании (4), и

$$\omega\left(f + \varphi_n, \frac{1}{k}\right) > \omega\left(f, \frac{1}{k}\right) - \frac{\varepsilon}{2^{q+3}} \quad \text{при } k \leq q. \quad (8)$$

Сумму из (3) разобьем на две:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f + \varphi_n, \frac{1}{k}\right) = \sum_{k=1}^q \frac{1}{2^k} \omega\left(f + \varphi_n, \frac{1}{k}\right) + \sum_{k=q+1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f + \varphi_n, \frac{1}{k}\right).$$

Оценим снизу каждую из полученных сумм

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^q \frac{1}{2^k} \omega\left(f + \varphi_n, \frac{1}{k}\right) &> \sum_{k=1}^q \frac{1}{2^k} \left[\omega\left(f, \frac{1}{k}\right) - \frac{\varepsilon}{2^{q+3}} \right] > \sum_{k=1}^q \frac{1}{2^k} \omega\left(f, \frac{1}{k}\right) - \frac{\varepsilon}{2^{q+3}} > \\ &> \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f, \frac{1}{k}\right) - \sum_{k=q+1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \frac{\varepsilon}{8} - \frac{\varepsilon}{2^{q+3}} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f, \frac{1}{k}\right) - \frac{\varepsilon}{2^{q+2}}; \end{aligned} \quad (9)$$

в этой оценке мы воспользуемся неравенствами (8) и (6).

Вторую сумму оценим с помощью неравенств (7) и (6):

$$\begin{aligned} \sum_{k=q+1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f + \varphi_n, \frac{1}{k}\right) &\geq \sum_{k=q+1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(\varphi_n, \frac{1}{k}\right) - \sum_{k=q+1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f, \frac{1}{k}\right) > \\ &> \frac{\varepsilon}{2^{q+1}} - \frac{\varepsilon}{2^{q+3}} = \frac{3\varepsilon}{2^{q+3}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Сложив (9) и (10), получим

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f + \varphi_n, \frac{1}{k}\right) > \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f, \frac{1}{k}\right) + \frac{\varepsilon}{2^{q+3}}.$$

Так как, кроме того,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \max_{0 \leq t \leq 1} |f + \varphi_n| \geq \max_{0 \leq t \leq 1} |f|,$$

то

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|f + \varphi_n\| > \|f\|,$$

откуда следует справедливость теоремы 2.

В дальнейшем мы будем рассматривать пространства, удовлетворяющие условиям (1), (2) и, кроме того, строго нормированные. Такую нормировку можно получить, изменив (3) следующим образом:

$$\|f\| = \max_{0 \leq t \leq 1} |f(t)| + \left[\int_0^1 f^2(t) dt \right]^{1/2} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2^k} \omega\left(f, \frac{1}{k}\right). \quad (3a)$$

Применим теорему 2 к доказательству следующего предложения.

Теорема 3. *Сепарабельные рефлексивные пространства Банаха топологически эквивалентны.*

Пусть X — сепарабельное рефлексивное пространство, удовлетворяющее (1), (2) и строго нормированное. Рассмотрим систему линейных подпространств $P_0 \supset P_1 \supset P_2 \supset \dots$ таких, что $\dim P_n = n$, а пересечение всех P_n содержит только нуль пространства; такая система существует во всяком сепарабельном банаховом пространстве. Для каждого элемента $x \in X$ введем последовательность отклонений $H_n(x)$:

$$H_n(x) = \min_{y \in P_n} \|x - y\| = \|x - x^{(n)}\| \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Существование и единственность элемента наилучшего приближения $x^{(n)}$ обеспечиваются соответственно рефлексивностью и строгой нормированностью пространства X . Для любого n , очевидно,

$$H_n(x) \leq H_{n+1}(x) \leq \|x\|.$$

Воспользуемся тем, что каждое P_n разбивает P_{n-1} на три части

$$P_{n-1} = P_{n-1}^+ + P_n + P_{n-1}^-,$$

и построим последовательность функционалов $\varepsilon_n(x)$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(x) &= +1, & \text{если } x^{(n-1)} \in P_{n-1}^+; \\ \varepsilon_n(x) &= \varepsilon_{n-1}(x), & \text{если } x^{(n-1)} \in P_n \quad (\text{т. е. } H_{n-1}(x) = H_n(x)); \\ \varepsilon_n(x) &= -1, & \text{если } x^{(n-1)} \in P_{n-1}^-. \end{aligned}$$

Кроме того будем считать $\varepsilon_0(x) = 0$ для любого x .

Лемма 3. *Пусть h_1, h_2, \dots, h_n — последовательность действительных чисел, удовлетворяющая условиям*

$$|h_j| \leq |h_{j+1}|; \quad \text{если } |h_j| = |h_{j+1}|, \text{ то } h_j = h_{j+1}. \quad (11)$$

Множество Q_n элементов x таких, что

$$\varepsilon_k(x) H_k(x) = h_k \quad (k \leq n), \quad (12)$$

непусто и получается из P_n , если к каждому $y \in P_n$ прибавить один и тот же элемент x^ , удовлетворяющий (12).*

Доказательство этой леммы приведено в (4).

Лемма 4. *Какова бы ни была ограниченная последовательность действительных чисел h_1, h_2, h_3, \dots , удовлетворяющая (11), существует единственный элемент x , для которого*

$$\varepsilon_n(x) H_n(x) = h_n \quad (n = 1, 2, \dots); \quad (13)$$

при этом $\|x\| = \lim_{n \rightarrow \infty} H_n(x)$.

Множество элементов, удовлетворяющих (13), есть пересечение $\prod_{i=1}^{\infty} Q^n$ множеств, удовлетворяющих (12). Достаточно, следовательно, показать,

что это пересечение содержит в точности одну точку. Допустим, что

$\prod_{n=1}^{\infty} Q_n$ содержит элемент x , тогда, согласно лемме 4, каждое $Q_n = x + P_n$, и вся совокупность $\{Q_n\}_1^{\infty}$ оказывается конгруэнтной $\{P_n\}_1^{\infty}$. Так как $\prod_{n=1}^{\infty} P_n$, по определению, содержит единственный элемент, то и $\prod_{n=1}^{\infty} Q_n$ со-

держит единственный элемент. Остается показать, что $\prod_{n=1}^{\infty} Q_n$ непусто. Рассмотрим пересечения множеств Q_n и шара S с произвольным радиусом $h > \lim_{n \rightarrow \infty} |h_n|$. Полученные непустые выпуклые замкнутые множества образуют убывающую последовательность. По теореме В. Л. Шмудляна⁽⁵⁾ пересечение этих множеств непусто. Таким образом, существование и единственность элемента x доказаны. Так как h может быть взято сколь угодно близким к $\lim_{n \rightarrow \infty} |h_n|$, то одновременно доказано равенство $\|x\| = \lim_{n \rightarrow \infty} H_n(x)$.

Прежде чем перейти к доказательству теоремы 3, заметим, что если последовательность x_n слабо сходится к x , то элемент x_n с ростом n неограниченно приближается к каждому Q_h , содержащему x , и поэтому

$$\begin{aligned} H_k(x) &= \lim_{n \rightarrow \infty} H_n(x_n) \quad (k = 1, 2, \dots); \\ \varepsilon_k(x) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon_k(x_n), \quad \text{если } H_{k-1}(x) < H_k(x); \\ \varepsilon_k(x) &= \varepsilon_{k-1}(x), \quad \text{если } H_{k-1}(x) = H_k(x). \end{aligned} \quad (14)$$

Пусть теперь X и Y — сепарабельные рефлексивные пространства, удовлетворяющие (1), (2) и строго нормированные; пусть для элементов каждого из них определены уклонения $H_k(x)$ и $H_k(y)$ и функционалы $\varepsilon_k(x)$ и $\varepsilon_k(y)$. Каждому элементу $x \in X$ поставим в соответствие элемент $y \in Y$ так, чтобы

$$\varepsilon_k(x) H_k(x) = \varepsilon_k(y) H_k(y) \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (16)$$

Это соответствие взаимно-однозначное. Покажем его непрерывность. Пусть x_n и x — произвольные элементы из X и

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x_n = x. \quad (16)$$

Так как Y рефлексивно, то соответствующая последовательность y_n слабо компактна. Согласно (14) никакая ее подпоследовательность не может слабо сходиться к элементу, отличному от элемента y , соответствующего x , и поэтому

$$y_n \xrightarrow{\text{сл}} y. \quad (17)$$

Согласно лемме 4 $\|x_n\| = \|y_n\|$; $\|x\| = \|y\|$, откуда

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|y_n\| = \|y\|. \quad (18)$$

Из (17) и (18) следует, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} y_n = y.$$

Точно так же доказывается непрерывность обратного соответствия. Таким образом, пространства X и Y гомеоморфны, что и доказывает теорему 3.

Харьковский автомобильно-дорожный институт

Поступило
4 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Шмудляна, ДАН, 24, № 7, 647 (1939). ² R. V ý b o r n ý, Casop. Pest. Mat., 81, № 3, 352 (1956). ³ A. R. L o v a g l i a, Trans. Am. Math. Soc., 78, № 1, 225 (1955). ⁴ М. И. Ка де ц, Усп. матем. наук, 10, № 4, 137 (1955). ⁵ В. Л. Шмудляна, Матем. сборн., 5 (47), № 2, 317 (1939).

А. В. ЛОТОЦКИЙ

ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 25 IV 1958)

В работе указывается некоторая зависимость между асимптотическим поведением

$$f(z) = \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s-1} a_s z^s = a_1 z - a_2 z^2 + a_3 z^3 - \dots \quad (1)$$

при $z \rightarrow \infty$ вдоль действительной положительной оси и аналитическими свойствами функции $a_s = a(s)$, которая в основном рассматривается как рациональная функция комплексного переменного s . Для этого случая $f(z)$ может быть аналитически продолжена на всю полуось $x \geq 0$. Если в полуплоскости $\operatorname{Re}(s) \geq 0$ функция a_s не имеет полюсов, то $f(x)$ стремится к конечному пределу. Если a_s имеет полюсы в этой полуплоскости, то $f(x)$ неограниченно растет, причем порядок роста зависит от абсциссы самого правого полюса. Зная полюсы a_s , можно указать не только порядок роста, но и точную асимптотическую формулу для $f(x)$. Эта зависимость, и притом в той же самой форме, оказывается справедливой не для одних только рациональных функций a_s . Здесь мы ограничиваемся дополнительным указанием только на более или менее частные классы функций, для которых упомянутые свойства имеют место.

Определение. Функция a_s называется обладающей свойством А, если она определена в целых точках $0, 1, 2, \dots$, ряд (1) сходится в некоторой окрестности точки $z = 0$, $f(z)$ аналитически продолжаема на всю полуось $x \geq 0$ и стремится к a_0 при $x \rightarrow \infty$.

Лемма. Если n -я разность $\Delta^n a_s$ в точке 0 для функции a_s при $n \rightarrow \infty$ стремится к нулю, то a_s и $a_s/\Gamma(s+1)$ обладают свойством А.

Теорема 1. Если a_s есть рациональная функция, не имеющая полюсов в полуплоскости $\operatorname{Re}(s) \geq 0$, то a_s и $a_s/\Gamma(s+1)$ обе обладают свойством А.

Доказательство. Покажем, что $\Delta^n a_0 \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Для многочлена утверждение очевидно. При наличии полюсов достаточно рассмотреть случай $a_s = (s-p)^{-k}$, где $\operatorname{Re}(p) < 0$. Обозначим $p = -q$, $\operatorname{Re}(q) > 0$; положив $F_n(x, q) = x^{k-1} e^{-qx} (1 - e^{-x})^n$, имеем для $n \geq 0$

$$a_n = \frac{1}{(k-1)!} \int_0^{\infty} x^{k-1} e^{-(q+n)x} dx, \quad \Delta^n a_0 = \frac{(-1)^n}{(k-1)!} \int_0^{\infty} F_n(x, q) dx.$$

Возьмем произвольное $x_0 > 0$; пусть

$$I_1 = \int_0^{x_0} F_n(x, q) dx, \quad I_2 = \int_{x_0}^{\infty} F_n(x, q) dx.$$

Тогда

$$|\Delta^n a_0| \leq \frac{1}{(k-1)!} (|I_1| + |I_2|).$$

Зададим произвольное $\varepsilon > 0$. Так как для любого n

$$|I_2| \leq \int_{x_0}^{\infty} F_n(x, \operatorname{Re}(q)) dx < \int_{x_0}^{\infty} x^{k-1} e^{-x \operatorname{Re}(q)} dx,$$

то x_0 можно выбрать столь большим, что для всех n будет выполняться неравенство $|I_2| < \varepsilon$. В интеграле I_1 мы имеем $0 \leq x \leq x_0$, $0 \leq 1 - e^{-x} \leq \leq 1 - e^{-x_0} = \lambda < 1$, следовательно,

$$|I_1| \leq \lambda^n \int_0^{x_0} x^{k-1} e^{-x \operatorname{Re}(q)} dx,$$

где второй множитель в правой части не зависит от n . Отсюда для всех достаточно больших n справедливо $|I_1| < \varepsilon$, и тогда

$$|\Delta^n a_0| < \frac{2\varepsilon}{(k-1)!}.$$

Теорема 2. Каждая целая функция a_s 1-го порядка типа $\sigma < \pi$ обладает свойством А.

Доказательство. Из неравенства $|a_s| < M e^{\sigma|s|}$ заключаем для ряда (1), что его радиус сходимости $R \geq e^{-\sigma}$. Обозначим через $\psi(s)$ функцию, ассоциированную по Борелю с a_s . Известно, что $\psi(s)$ регулярна вне окружности $|s| = \sigma$ и a_s во всей плоскости представляется через нее интегралом

$$a_s = \frac{1}{2\pi i} \int_C e^{s\zeta} \psi(\zeta) d\zeta, \quad (2)$$

где за контур C может быть принята окружность $|\zeta| = r$, $\sigma < r < \pi$.

Из (1) и (2) вытекает, что найдется $x_0 > 0$ такое, что для $0 \leq x \leq x_0$ можно написать

$$f(x) = a_0 - \frac{1}{2\pi i} \int_C \psi(\zeta) \frac{d\zeta}{1 + x e^\zeta}. \quad (3)$$

При фиксированном $x > 0$ полюсами выражения $(1 + x e^\zeta)^{-1}$ будут $\zeta = -\ln x + (2k+1)\pi i$ ($k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Все они лежат на прямой, перпендикулярной действительной оси, и при возрастании x от 0 до ∞ абсцисса этих полюсов будет изменяться от ∞ до $-\infty$. При этом полюсы перемещаются параллельно действительной оси и на пути не встретят контура C . Отсюда следует, что правая часть (3) — регулярная функция от x не только для $0 \leq x \leq x_0$, но и на всей полуоси $x \geq 0$. Непосредственно из (3) следует, что $f(x) \rightarrow a_0$ при $x \rightarrow \infty$.

В этой теореме условие $\sigma < \pi$ нельзя заменить более слабым, так как для функции $a_s = \frac{1}{s} \sin \pi s$ ($\sigma = \pi$) утверждение теоремы уже неверно. Но низкий рост сам по себе не является необходимым условием для справедливости свойства А. Так, например, функция $1/\Gamma(s+1)$, очевидно, обладает этим свойством, и, однако, ее тип $\sigma = \infty$. Ввиду особой роли множителя $1/\Gamma(s+1)$ в составе коэффициентов степенного ряда приведем одну теорему, доказательство которой аналогично предшествующему.

Теорема 3. Пусть a_s — целая функция 1-го порядка типа $\sigma < \pi/2$. Тогда не только a_s , но и $a_s/\Gamma(s+1)$ обладают свойством А.

Множество функций a_s , для которых можно утверждать справедливость свойства А, допускает дальнейшие расширения. Приведем без доказательства следующую теорему «умножения».

Теорема 4. Если $\varphi(s)$ обладает свойством А, то этим же свойством обладает $a_s = \varphi(s) \mu(s)$, где $\mu(s)$ — либо любая рациональная функция, не имеющая полюсов в полуплоскости $\operatorname{Re}(s) \geq 0$ и в бесконечности, либо ряд Дирихле $\sum_{k=1}^{\infty} b_k k^{-s}$, абсолютно сходящийся для $\operatorname{Re}(s) \geq 0$,

либо $\Gamma(\beta) \Gamma(s + \alpha) / \Gamma(s + \beta) \Gamma(\alpha)$, где $\operatorname{Re}(\beta) > \operatorname{Re}(\alpha) > 0$.

Рассмотрим теперь случай, когда a_s имеет полюсы в правой полуплоскости. Будем писать $f(x) \sim \varphi(x)$, если $f(x) = \varphi(x)(1 + \eta)$; $\eta \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$.

Лемма. Пусть $0 < \operatorname{Re}(p) < 1$ или $p = 0$. Если $\psi(x)$ обладает свойствами: 1) в окрестности $x = 0$ имеет сходящееся разложение вида $\psi(x) = b_1 x + \dots$; 2) допускает аналитическое продолжение на полюсь $x \geq 0$ и $\psi(x) \sim Ax^p (\ln x)^\alpha$, где A — произвольное комплексное число, не равное нулю, $\alpha \geq 0$ целое, то функция

$$\chi(x) = x^p \int_0^x t^{-1-p} \psi(t) dt$$

обладает теми же свойствами 1), 2) и

$$\chi(x) \sim Ax^p \frac{(\ln x)^{\alpha+1}}{\alpha+1}.$$

Теорема 5. Пусть a_s — рациональная функция, имеющая полюсы в полуплоскости $\operatorname{Re}(s) > 0$, причем ни один из этих полюсов не имеет целой абсциссы, кроме разве только точки $s = 0$, которая может быть полюсом. Обозначим через p самый правый полюс. Предположим, что на прямой $\operatorname{Re}(s) = p$ функция a_s не имеет других полюсов.

Тогда ряд (1) имеет аналитическое продолжение на полюсь $x \geq 0$ и

$$f(x) \sim \begin{cases} c_{-m} \frac{(\ln x)^m}{m!} & \text{в случае } p = 0; \\ c_{-m} \frac{\pi}{\sin p\pi} \frac{(\ln x)^{m-1}}{(m-1)!} x^p & \text{в случае } \operatorname{Re}(p) > 0, \end{cases} \quad (4)$$

где m — кратность полюса $s = p$, c_{-m} — коэффициент при $(s-p)^{-m}$ в мероморфной части a_s для этого полюса.

Доказательство. Рассмотрим сначала случай $0 < \operatorname{Re}(p) < 1$. Пусть

$$\varphi_k(x) = \frac{x}{(1-p)^k} - \frac{x^2}{(2-p)^k} + \dots, \quad k = 0, 1, 2, \dots,$$

последовательность рядов с общим радиусом сходимости $R = 1$.

Для $0 \leq x < 1$

$$\varphi_{k+1}(x) = x^p \int_0^x \frac{\varphi_k(t)}{t^{p+1}} dt, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

При $k = 0$

$$\varphi_1(x) = x^p \int_0^x \frac{dt}{t^p(1+t)} \sim \frac{\pi}{\sin p\pi} x^p.$$

Пользуясь леммой, индукцией доказываем утверждение теоремы для любого целого $m \geq 1$. Перейти из первой полосы $0 < \operatorname{Re}(p) < 1$ во вторую $1 < \operatorname{Re}(p) < 2$ можно, рассматривая $b_s = a_{s+1}$ и т. д. Случай полюса $s = 0$ выводится непосредственно из леммы.

Оказывается, что утверждение теоремы 5 справедливо не только для рациональных функций a_s . Так, например, имеет место:

Теорема 6. Асимптотические формулы (4) верны для каждой функции a_s вида $a_s = r(s)\varphi(s)$, где $r(s)$ — рациональная функция, удовлетворяющая условию теоремы 5, а $\varphi(s)$ принадлежит к одному из следующих видов: 1) $1/\Gamma(s+1)$; 2) целая функция первого порядка типа $\sigma < \pi$; 3) сумма ряда Дирихле, абсолютно сходящегося в полуплоскости $\operatorname{Re}(s) \geq 0$; 4) $\Gamma(\beta)\Gamma(s+\alpha)/\Gamma(s+\beta)\Gamma(\alpha)$, где $\operatorname{Re}(\beta) > \operatorname{Re}(\alpha) > 0$ (p и c_{-m} по отношению к a_s понимаются в том же смысле, как и в теореме 5).

Доказательство опускается за недостатком места.

Ивановский государственный
педагогический институт

Поступило
10 II 1958

2*

19

А. В. ПОГОРЕЛОВ

О ПРЕОБРАЗОВАНИИ ИЗОМЕТРИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 30 IV 1958)

В этой заметке будет дан стандартный способ сопоставить каждой паре изометричных поверхностей пространства постоянной кривизны $K \neq 0$ пару изометричных поверхностей евклидова пространства, и обратно, каждой паре изометричных поверхностей евклидова пространства — пару изометричных поверхностей пространства постоянной кривизны. Это дает новый подход к проблеме однозначной определенности выпуклых поверхностей в пространствах постоянной кривизны.

Не ограничивая общности, будем предполагать $K = 1$ для эллиптического пространства и $K = -1$ для пространства Лобачевского.

Пусть R — эллиптическое пространство. Введем в R вейерштрассовы координаты x_i ($i = 0, 1, 2, 3$) и сопоставим каждой точке пространства R пару точек четырехмерного евклидова пространства с декартовыми координатами x_i и $-x_i$. Эти точки заполняют единичную сферу, так как вейерштрассовы координаты удовлетворяют условию

$$x^2 = x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1.$$

Обозначим E_0 трехмерное евклидово пространство $x_0 = 0$.

Теорема 1. Пусть в эллиптическом пространстве R имеем две изометричные поверхности F' и F'' , заданные уравнениями в вейерштрассовых координатах

$$x = x'(u, v), \quad x = x''(u, v),$$

причем соответствующие по изометрии точки поверхностей имеют одинаковые координаты u, v .

Тогда уравнениями в декартовых координатах y_i

$$\begin{aligned} y &= \frac{x'(u, v) - e_0(x'(u, v) e_0)}{e_0(x'(u, v) \pm x''(u, v))}, \\ y &= \frac{x''(u, v) - e_0(x''(u, v) e_0)}{e_0(x'(u, v) \pm x''(u, v))} \end{aligned} \quad (1)$$

задаются две изометричные поверхности в евклидовом пространстве E_0 .

В уравнениях (1) e_0 — единичный вектор по оси x_0 , а скалярное произведение выражается обычной формулой.

Пусть теперь R — пространство Лобачевского ($K = -1$). Введем в R вейерштрассовы координаты x_i и сопоставим каждой точке R точку четырехмерного евклидова пространства с декартовыми координатами x_i . При этом R отображается на двухполостный гиперболоид

$$-x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = -1.$$

Теорема 2. Пусть в пространстве Лобачевского R имеем две изометричные поверхности F' и F'' , задаваемые уравнениями в вейерштрассовых координатах

$$x = x'(u, v), \quad x = x''(u, v).$$

Тогда уравнениями в декартовых координатах y_i

$$\begin{aligned} y &= \frac{x'(u, v) + e_0(x'(u, v)e_0)}{e_0(x'(u, v) \pm x''(u, v))}, \\ y &= \frac{x''(u, v) + e_0(x''(u, v)e_0)}{e_0(x'(u, v) \pm x''(u, v))} \end{aligned} \quad (2)$$

задаются две изометричные поверхности в евклидовом пространстве E_0 .

В уравнениях (2) скалярное произведение берется по отношению к форме

$$-x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2.$$

Теорема 3. Пусть в евклидовом пространстве E_0 имеем две изометричные поверхности Φ' и Φ'' , заданные в декартовых координатах y_i уравнениями

$$y = y'(u, v), \quad y = y''(u, v).$$

Тогда уравнениями в вейерштрассовых координатах x_i

$$\begin{aligned} x &= \rho \{2y'(u, v) \pm e_0(1 - y'^2(u, v) + y''^2(u, v))\}, \\ x &= \rho \{2y''(u, v) \pm e_0(1 - y''^2(u, v) + y'^2(u, v))\} \end{aligned} \quad (3)$$

в эллиптическом пространстве R ($K = 1$) задаются две изометричные поверхности.

В уравнениях (3) ρ — нормирующий множитель, определяемый условием $x^2 = 1$, а скалярное произведение определяется обычной формулой для векторов четырехмерного пространства.

Теорема 4. Пусть в евклидовом пространстве E_0 имеем две изометричные поверхности Φ' и Φ'' , заданные в декартовых координатах y_i уравнениями

$$y = y'(u, v), \quad y = y''(u, v).$$

Тогда уравнениями в вейерштрассовых координатах x_i

$$x = \rho \{2y'(u, v) \pm e_0(1 - y'^2(u, v) + y'^2(u, v))\}, \quad (4)$$

$$x = \rho \{2y''(u, v) \pm e_0(1 - y'^2(u, v) + y''^2(u, v))\}$$

в пространстве Лобачевского R ($K = -1$) задаются две изометричные поверхности.

В уравнениях (4) скалярное умножение берется относительно квадратичной формы $-x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$, а нормирующий множитель ρ определяется условием $x^2 = -1$.

Во всех теоремах 1—4, если данные поверхности просто конгруэнтны, т. е. совмещаются движением, то получаемые поверхности тоже конгруэнтны.

Приведем пример использования теоремы 1 для доказательства однозначной определенности замкнутых выпуклых поверхностей в эллиптическом пространстве.

Пусть F' и F'' — замкнутые изометричные одинаково ориентированные выпуклые поверхности в эллиптическом пространстве R ($K = 1$). Расположим поверхности F' и F'' так, чтобы они не пересекали плоскость $x_0 = 0$. Тогда вейерштрассовы координаты точек поверхностей можно нормировать дополнительным условием $x_0 > 0$. Переведем данные поверхности F' и F'' , оставаясь в области $x_0 > 0$, в такое положение, чтобы точка $(1, 0, 0, 0)$ была внутри каждой из поверхностей.

Если теперь взять уравнения (1) со знаком плюс в знаменателе, то соответствующие поверхности евклидова пространства E_0 будут не только изометричными, но и выпуклыми. А такие поверхности, как известно, конгруэнтны. Следовательно, поверхности F' и F'' тоже конгруэнтны.

Поступило
28 IV 1958

О СВЯЗИ МЕТОДА БЛИЗКИХ СИСТЕМ В СПЕЦИАЛЬНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВАХ С НЕКОТОРЫМИ ВОПРОСАМИ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ОПЕРАТОРОВ В БАНАХОВЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 IV 1958)

В настоящей заметке показывается возможность перенесения ряда результатов теории возмущения линейных операторов в банаховых пространствах ⁽¹⁾ на некоторые линейные топологические пространства. В частности, с абстрактной точки зрения освещается метод близости М. А. Евграфова в аналитическом пространстве ⁽²⁾, гл. IV, §§ 3, 4), что позволяет не только усилить известные результаты, но и расширить круг их применимости.

1. Пусть \mathcal{B}_r ($a < r < b$) — семейство банаховых пространств, удовлетворяющее условиям: 1) \mathcal{B}_r — всюду плотный линеал в $\mathcal{B}_{r'}$ по норме $\|\cdot\|_{r'}$ в $\mathcal{B}_{r'}$ при $r' < r$; 2) $\|f\|_{r'} \leq \|f\|_r$ для $f \in \mathcal{B}_r$ и $r' < r$. Пусть $\tilde{\mathcal{B}}_r$ ($\tilde{a} < \tilde{r} < \tilde{b}$; \tilde{r} — непрерывная монотонно возрастающая функция от r) — другое семейство банаховых пространств с теми же свойствами, что и \mathcal{B}_r . Через \mathcal{U}_r обозначим полное линейное топологическое пространство, состоящее из элементов $\prod_{r' < r} \mathcal{B}_{r'}$ с линейными действиями, индуцированными из $\mathcal{B}_{r'}$ ($r' < r$), и со сходимостью $f_n \xrightarrow{r} f$ эквивалентно сходимости $\|f_n - f\|_{r'} \rightarrow 0$

для всех $r' < r$. Аналогично этому, исходя из семейства $\tilde{\mathcal{B}}_r$, построим пространства $\tilde{\mathcal{U}}_r^*$. Знак звездочка будет впредь для пространств обозначать переход к сопряженным пространствам, а для операторов переход к сопряженным операторам. Очевидно, что $\mathcal{U}_r^* = \sum_{r' < r} \mathcal{B}_{r'}^*$.

Рассмотрим дистрибутивный оператор A , определенный на линеале $D_A(\mathcal{B}_r) \subset \mathcal{B}_r$ ($a < r < b$) с областью значений $R_A(\tilde{\mathcal{B}}_r) \subset \tilde{\mathcal{B}}_r$. Предполагается, что $D_A(\mathcal{B}_r) \subset D_A(\mathcal{B}_{r'})$ при $r' < r$ и что результат действия оператора A не зависит от r . Оператор A индуцирует в каждом пространстве \mathcal{U}_r дистрибутивный оператор с областью определения $D_A(\mathcal{U}_r) = \prod_{r' < r} D_A(\mathcal{B}_{r'})$ и

областью значений $R_A(\tilde{\mathcal{U}}_r) = \prod_{r' < r} R_A(\tilde{\mathcal{B}}_{r'})$.

Теорема 1. Если A есть Φ -оператор** из \mathcal{B}_r в $\tilde{\mathcal{B}}_r$ при всех $a < r < b$, то он является и Φ -оператором из \mathcal{U}_r в $\tilde{\mathcal{U}}_r^*$ при всех $r \in (a, b)$.

* Норму в $\tilde{\mathcal{B}}_r$ обозначим через $\|\cdot\|_{\tilde{r}}$, а через $\tilde{f}_n \xrightarrow{\tilde{r}} \tilde{f}$ сходимость в $\tilde{\mathcal{U}}_r^*$.

** Понятие Φ -оператора, введенное в ⁽¹⁾ (стр. 52) для банаховых пространств, включает в себя только топологические свойства и может быть поэтому введено и для операторов в линейных топологических пространствах.

Доказательство. Оператор A из \mathfrak{M}_r в $\tilde{\mathfrak{M}}_r$, очевидно, замкнут.

Обозначим, следуя ⁽¹⁾ (стр. 50), через $\alpha_A(\mathcal{B}_r)$ ($\alpha_A(\mathfrak{M}_r)$) размерность подпространства нулей $\mathcal{Z}_A(\mathcal{B}_r)$ ($\mathcal{Z}_A(\mathfrak{M}_r)$), а через $\beta_A(\tilde{\mathcal{B}}_r)$ ($\beta_A(\tilde{\mathfrak{M}}_r)$) размерность дефектного подпространства $\mathcal{Z}_A^*(\tilde{\mathcal{B}}_r)$ ($\mathcal{Z}_A^*(\tilde{\mathfrak{M}}_r)$) оператора A , действующего из \mathcal{B}_r в $\tilde{\mathcal{B}}_r$ (из \mathfrak{M}_r в $\tilde{\mathfrak{M}}_r$). Из сделанного предположения и того, что $\mathcal{Z}_A(\mathcal{B}_{r'}) \supset \mathcal{Z}_A(\mathcal{B}_r)$ при $r' < r$, следует, что $\alpha_A(\mathcal{B}_r)$ ($a < r < b$) есть невозрастающая функция, принимающая целые неотрицательные значения. Существует, следовательно, для любого r такое $\delta(r) > 0$ (выбираем $\delta(r)$ максимально возможным), что $\alpha_A(\mathcal{B}_{r'}) = \text{const}$ при $r' \in (r - \delta(r), r)$. Тогда $\mathcal{Z}_A(\mathcal{B}_{r'})$ одно и то же для всех $r' \in (r - \delta(r), r)$, и поэтому $\mathcal{Z}_A(\mathfrak{M}_r) = \mathcal{Z}_A(\mathcal{B}_{r'})$ ($r - \delta(r) < r' < r$). Из включения $\mathcal{Z}_A^*(\tilde{\mathcal{B}}_{r'}) \subset \mathcal{Z}_A^*(\tilde{\mathcal{B}}_r)$ ($r' < r$) следует, что $\beta_A(\tilde{\mathcal{B}}_r)$ есть неубывающая целочисленная функция от r . Существует поэтому такое $\eta(r) > 0$, что $\beta_A(\tilde{\mathcal{B}}_{r'}) = \text{const}$ при $r' \in (r - \eta(r), r)$ и, следовательно, $\mathcal{Z}_A^*(\tilde{\mathcal{B}}_{r'})$ одно и то же для всех $r' \in (r - \eta(r), r)$. Обозначим через $\{\tilde{\Phi}_i\}_{i=1}^{m_r}$ ($m_r = \beta_A(\tilde{\mathcal{B}}_{r'})$) базис в пространствах $\mathcal{Z}_A^*(\tilde{\mathcal{B}}_{r'})$ при $r' \in (r - \eta(r), r)$. Если $\tilde{h} \in R_A(\tilde{\mathfrak{M}}_r) \subset R_A(\tilde{\mathcal{B}}_{r'})$, то $\tilde{\Phi}_i(\tilde{h}) = 0$ ($i = 1, 2, \dots, m_r$). Обратно, пусть $\tilde{h} \in \tilde{\mathfrak{M}}_r$, $\tilde{\Phi}_i(\tilde{h}) = 0$ ($i = 1, 2, \dots, m_r$), тогда $\tilde{h} \in R_A(\tilde{\mathcal{B}}_{r'})$ при всех $r' \in (r - \eta(r), r)$ и, следовательно, $\tilde{h} \in R_A(\tilde{\mathfrak{M}}_r)$.

Этим доказано, что оператор A из \mathfrak{M}_r в $\tilde{\mathfrak{M}}_r$ нормально разрешим и имеет конечную d -характеристику (⁽¹⁾, стр. 50). При этом обнаружено, что $\alpha_A(\mathfrak{M}_r) = \lim_{r' \rightarrow r-0} \alpha_A(\mathcal{B}_{r'})$ и $\beta_A(\tilde{\mathfrak{M}}_r) = \lim_{r' \rightarrow r-0} \beta_A(\tilde{\mathcal{B}}_{r'})$. Индекс $\kappa_A(\mathfrak{M}_r) = \beta_A(\tilde{\mathfrak{M}}_r) - \alpha_A(\mathfrak{M}_r)$ есть целочисленная неубывающая функция от $r \in (a, b)$ и $\kappa_A(\mathfrak{M}_r) = \lim_{r' \rightarrow r-0} \kappa_A(\mathcal{B}_{r'})$.

Замечание. Теорема верна и в случае, когда A является Φ -оператором из \mathcal{B}_r и $\tilde{\mathcal{B}}_r$ для всех $r \in (a, b)$ кроме дискретного множества значений.

На основании этой теоремы и теоремы 2.2 из ⁽¹⁾ получается:

Теорема 2. Пусть A — оператор, удовлетворяющий условиям теоремы 1. Тогда для него найдется такая положительная функция $\rho(r)$ ($a < r < b$), что, каков бы ни был линейный ограниченный оператор B , отображающий \mathcal{B}_r в $\tilde{\mathcal{B}}_r$ независимо от $r \in (a, b)$, для которого* $\text{ps}\|B\|_r < \rho(r)$, оператор $A + B$, действующий из \mathfrak{M}_r в $\tilde{\mathfrak{M}}_r$ ($a < r < b$), также будет Φ -оператором и $\kappa_{A+B}(\mathfrak{M}_r) = \kappa_A(\mathfrak{M}_r)$ ($a < r < b$).

С помощью аналогичных рассуждений и теоремы 2.4 ⁽¹⁾ получаем:

Теорема 3. Пусть оператор A удовлетворяет условиям теоремы 1. Тогда для него найдется такая положительная функция $\rho(r)$ ($a < r < b$), что для всех линейных ограниченных операторов B , действующих из \mathcal{B}_r в $\tilde{\mathcal{B}}_r$ независимо от r , для которых $\|B\|_r < \rho(r)$ ($a < r < b$), оператор $A + B$, действующий из \mathfrak{M}_r в $\tilde{\mathfrak{M}}_r$ ($a < r < b$), также будет Φ -оператором, $\kappa_{A+B}(\mathfrak{M}_r) = \kappa_A(\mathfrak{M}_r)$ ($a < r < b$) и, кроме того, $\alpha_{A+B}(\mathfrak{M}_r) \leq \alpha_A(\mathfrak{M}_r)$ ($a < r < b$).

Теорема 4. Если A есть Φ_{\pm} -оператор (⁽¹⁾, стр. 89) из \mathcal{B}_r в $\tilde{\mathcal{B}}_r$ при $a < r < b$, то он является соответственно и Φ_{\pm} -оператором из \mathfrak{M}_r в $\tilde{\mathfrak{M}}_r$ при $a < r < b$.

Используя теоремы 7.1 и 7.2 из ⁽¹⁾, получаем:

* Через $\text{ps}\|B\|_r$ обозначим псевдонорму оператора B из \mathcal{B}_r в $\tilde{\mathcal{B}}_r$ (см. ⁽¹⁾, стр. 55).

Теорема 5. Пусть A является Φ_+ -оператором (Φ_- -оператором), действующим из \mathcal{B}_r в $\tilde{\mathcal{B}}_r$ независимо от $r \in (a, b)$. Тогда найдется такая функция $\rho(r) > 0$, что каков бы ни был линейный ограниченный оператор B ($B\mathcal{B}_r \subset \tilde{\mathcal{B}}_r$), действие которого не зависит от $r \in (a, b)$ $\|B\| < \rho(r)$ ($a < r < b$), оператор $A + B$, действующий из \mathcal{A}_r в $\tilde{\mathcal{A}}_r$, также будет Φ_+ -оператором (Φ_- -оператором), причем $\alpha_{A+B}(\mathcal{A}_r) \leq \alpha_A(\mathcal{A}_r)$ при $r \in (a, b)$ ($\beta_{A+B}(\mathcal{A}_r^*) \leq \beta_A(\mathcal{A}_r^*)$ при $r \in (a, b)$).

Замечание. Изложенные теоремы останутся верными, если A предполагать ограниченным линейным оператором, отображающим \mathcal{B}_r в $\tilde{\mathcal{B}}_r$ ($a < r < b$), а пространства \mathcal{A}_r заменить пространствами $\bar{\mathcal{A}}_r$, состоящими из элементов $\sum_{r'' > r} \mathcal{B}_{r''}$ со следующим определением сходимости: $f_n \xrightarrow{r} f$ тогда и только тогда, когда существует такое $r'' > r$, что $\{f_n\}_1^\infty$ и f содержатся в $\mathcal{B}_{r''}$ и $\|f_n - f\|_{r''} \rightarrow 0$. В этом случае сопряженное пространство $\bar{\mathcal{A}}_r^*$ равно $\prod_{r'' > r} \mathcal{B}_{r''}^*$, $\alpha_A(\bar{\mathcal{A}}_r) = \lim_{r'' \rightarrow r+0} \alpha_A(\mathcal{B}_{r''})$ и $\beta_A(\bar{\mathcal{A}}_r^*) = \lim_{r'' \rightarrow r+0} \beta_A(\mathcal{B}_{r''}^*)$.

2. Покажем одно из возможных применений предыдущих теорем. Рассмотрим пространство Банаха \mathcal{B}_r ($0 < r < R$), состоящее из всех $f(z) = \sum_{n=0}^\infty a_n z^n$, для которых $\|f\|_r = \sum_n |a_n| r^n < \infty$. \mathcal{B}_r является нормированным кольцом. Пространство \mathcal{B}_r^* можно реализовать как совокупность функций $\Phi = \Phi(\zeta) = \sum_{n=0}^\infty c_n \zeta^{-n-1}$ ($|\zeta| > r$) с $\|\Phi\|_r = \sup_n \frac{|c_n|}{r^n} < \infty$. Действие функционала дается формулой $\Phi(f) = \sum_n a_n c_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{|\zeta|=r} \Phi(\zeta) f(\zeta) d\zeta$ (в случае несуществования интеграла его значение принимается равным $\Phi(f)$). \mathcal{A}_r и $\bar{\mathcal{A}}_r$ являются пространствами аналитических функций в $|z| < r$, соответственно $|z| \leq r$, с обычной для них топологией.

Пространство \mathcal{B}_r обладает в области $|z| \leq r$ воспроизводящим семейством функционалов $\{\Phi_z\}_{|z| \leq r} = \left\{ \frac{1}{\zeta - z} \right\}_{|z| \leq r}$, так что $\Phi_z(f) = f(z)$ для $f \in \mathcal{B}_r$ и $|z| \leq r$. Кроме того для любого $|z| < r$ и натурального $n \geq 1$ существует линейный функционал $\Phi_z^{(n)} = \frac{n!}{(\zeta - z)^{n+1}}$ такой, что $\Phi_z^{(n)}(f) = f^{(n)}(z)$.

Каждому линейному ограниченному оператору B , $B\mathcal{B}_r \subset \mathcal{B}_r$, соответствует ядро $B^* \Phi_z = B^* \frac{1}{\zeta - z} = \mathfrak{B}(z, \zeta) = \sum_n \sum_m \varepsilon_{mn} z^m \zeta^{-n-1}$ такое, что:

- 1) $\mathfrak{B}(z, \zeta)$ при $|z| \leq r$ принадлежит \mathcal{B}_r^* ;
- 2) $\mathfrak{B}(z, \zeta) \in \mathcal{B}_r \subset \mathcal{B}_r^*$ при $|\zeta| > r$;
- 3) $\sup_n \sum_m |\varepsilon_{mn}| r^{m-n} = \|B\|_r$;
- 4) для всех $f(z) \in \mathcal{B}_r$ и $\Phi(\zeta) \in \mathcal{B}_r^*$ имеем

$$Bf(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|\zeta|=r} \mathfrak{B}(z, \zeta) f(\zeta) d\zeta, \quad B^* \Phi(\zeta) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|z|=r} \mathfrak{B}(z, \zeta) \Phi(z) dz, \quad (1)$$

где интегралы понимаются как действия функционалов, представимых соответствующим ядром.

Рассмотрим в \mathcal{B}_r , $r \in (0, R)$, оператор A умножения на функцию $p(z)$, аналитичную в $|z| < R$. Исключим дискретное множество значений r промежутка $(0, R)$, в которых $p(re^{i0})$ аннулируется. Для остальных значений

r промежутка $(0, R)$ $p(z) = \prod_{i=1}^{k_r} (z - z_i)^{\nu_i} q_n(z)$ ($|z_i| < r$, $\sum_{i=1}^{k_r} \nu_i = m_r$, $q_r(z) \neq 0$ при $|z| \leq r$). Оператору A соответствуют ядро $\mathfrak{A}(z, \zeta) = \frac{p(z)}{\zeta - z}$ и $\|A_r\| = \|p(z)\|_r$. A есть Φ -оператор из \mathcal{B}_r в \mathcal{B}_r ($0 < r < R$, $p(re^{i\theta}) \neq 0$) с $\alpha_A(\mathcal{B}_r) = 0$ и $\beta_A(\mathcal{B}_r^*) = m_r$. Подпространство $R_A(\mathcal{B}_r)$ характеризуется тем, что его элементы ортогональны к функционалам $\Phi_{z_i}^{(s)}$ ($i = 1, 2, \dots, k_r$; $s = 0, 1, \dots, \nu_i - 1$). Оператор имеет на $R_A(\mathcal{B}_r)$ ограниченный обратный A^{-1} с $\|A^{-1}\|_r \leq \|q_r^{-1}(z)\|_r \left\{ \prod_{i=1}^{k_r} (r - |z_i|)^{\nu_i} \right\}^{-1}$. Для оператора A имеет место теорема 1.

Рассмотрим еще линейный ограниченный оператор B , $B\mathcal{B}_r \subset \mathcal{B}_r$, с ядром $\mathfrak{B}(z, \zeta) = \sum_n \sum_m \varepsilon_{mn} z^m \zeta^{-n-1}$, удовлетворяющим условию

$$\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sum_m |\varepsilon_{mn}| r^{m-n} < \prod_{i=1}^{k_r} (r - |z_i|)^{\nu_i} \|q_r^{-1}(z)\|_r^{-1} \quad (2)$$

для всех неисключительных значений r . Тогда операторы A и B удовлетворяют условиям теоремы 2. Если предположить $\sup_{n, m} |\varepsilon_{mn}| r^{m-n} <$

$\prod_{i=1}^{k_r} (r - |z_i|) \|q_r^{-1}(z)\|_r^{-1}$, то A и B удовлетворяют условиям теоремы 3.

Из предыдущего, если положим $\varepsilon_{mn} = 0$ при $m \leq n$, $p(0) \neq 0$ и заменим условие (2) условием $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sum_m \varepsilon_{mn} r^{m-n} = 0$, получим результаты М. А. Евграфова (см. (2), гл. IV, §§ 2, 3).

Примененная выше схема может быть использована и для пространства аналитических функций многих переменных $f(z_1, z_2, \dots, z_k)$ ($|z_i| < R_i$) введением пространств $\mathcal{B}_{r_1, \dots, r_k}$ ($r_i < R_i$) всех функций $f = \sum_{n_i} a_{n_1 \dots n_k} z_1^{n_1} \dots z_k^{n_k}$, для которых $\|f(z_1, \dots, z_k)\|_{r_1, \dots, r_k} = \sum_{n_i} |a_{n_1, \dots, n_k}| r_1^{n_1} \dots r_k^{n_k} < \infty$. Опера-

тор A следует заменить оператором умножения на функцию $p_1(z_1) \dots p_k(z_k) q(z_1, \dots, z_k)$, где $p_i(z_i)$ аналитичны при $|z_i| < R_i$ ($i = 1, 2, \dots, k$), а $q(z_1, \dots, z_k)$ — не аннулирующаяся аналитическая функция в цилиндре $|z_i| < R_i$ ($i = 1, 2, \dots, k$). Оператор A не будет уже Φ -оператором, но останется Φ_+ -оператором.

Отметим еще, что при помощи предыдущих теорем могут быть сформулированы некоторые признаки полноты и базиса для систем функций вида $\{(A + B)f_n(z)\}_0^\infty$ в аналитическом пространстве.

Черновицкий государственный университет

Поступило
26 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Ц. Г о х б е р г, М. Г. К р е й н, Усп. матем. наук, **12**, в. 2 (1957). ² М. А. Е в г р а ф о в, Тр. Московск. матем. общ., **5**, 89 (1956).

В. Г. ХРИПТУН

ФУНКЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОТНОСИТЕЛЬНО ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО ОПЕРАТОРА С ДВУМЯ НЕЗАВИСИМЫМИ ПЕРЕМЕННЫМИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 IV 1958)

§ 1. Содержанием работы является перенесение некоторых результатов теории операторно-аналитических функций, полученных М. К. Фаре (1) для функций одной переменной, на функции двух переменных, аналитические относительно гиперболического оператора второго порядка.

Пусть гиперболический оператор

$$H = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + p(x, y) \frac{\partial}{\partial x} + q(x, y) \frac{\partial}{\partial y} + r(x, y) I \quad (1)$$

задан в квадрате $D = (|x| + |y| < 1)$, стороны которого суть характеристики, причем $p(x, y)$ и $q(x, y)$ имеют в D непрерывные частные производные первого порядка, а $r(x, y)$ непрерывна. При $|x_0| < a \leq 1$ через $D(x_0, a)$ обозначим (лежащий в D) квадрат $|x - x_0| + |y| < a - |x_0|$; через $D(x_0, a, \varepsilon)$ — пересечение $D(x_0, a)$ с полосой $|x - x_0| < \varepsilon$.

Определение 1. Функцию $f(x, y)$, заданную в области D , назовем бесконечно H -дифференцируемой в D , если при каждом $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ функции $H^k f(x, y)$ имеют непрерывные частные производные до второго порядка включительно.

Определение 2. Бесконечно H -дифференцируемую в области D функцию $f(x, y)$ назовем (H, x) -аналитической в D , если для каждой замкнутой области $R \subset D$ существует постоянная $C > 0$ (зависящая от f, H и R) такая, что в R выполняются неравенства

$$\left| \frac{\partial^s}{\partial x^s} H^k f(x, y) \right| \leq C^{2k+s} (2k + s)! \quad (2)$$

для всех $s = 0, 1; k = 0, 1, 2, \dots$, за возможным исключением $k = s = 0$ (в показателе $2k + s$ двойка есть порядок оператора H относительно переменной x).

Оператором, обратным к оператору H , назовем интегральный оператор K_{x_0} , преобразующий функцию $\varphi(x, y)$, заданную и непрерывную в области $D(x_0, 1)$, в решение уравнения $Hu = \varphi(x, y)$ при нулевых начальных условиях на отрезке $x = x_0$. Через $C^{(m)}(a, b)$ обозначим класс функций, m раз непрерывно дифференцируемых на интервале (a, b) . При $s = 0, 1, |x_0| < 1$ введем оператор $K_{x_0}^{(s)}$, переводящий функции $\varphi(y) \in C^{(2-s)}(|x_0| - 1, 1 - |x_0|)$ в решения уравнения $Hu = 0$ при следующих начальных условиях:

$$\begin{aligned} \text{если } s = 0, & \quad \text{то } u(x_0, y) = \varphi(y), \quad u'_x(x_0, y) = 0; \\ \text{если } s = 1, & \quad \text{то } u(x_0, y) = 0, \quad u'_x(x_0, y) = \varphi(y). \end{aligned}$$

Для изучения строения (H, x) -аналитической функции $f(x, y)$, заданной в области D , для каждого $x_0 \in (-1, +1)$ построим систему функций $\varphi_{s,k}(y)$

по формулам

$$\varphi_{s, k}(y) = \frac{\partial^s}{\partial x^s} H^k f(x, y)|_{x=x_0}, \quad s = 0, 1, \quad k = 0, 1, 2, \dots *.$$
(3)

Заметим при этом, что $\varphi_{s, k}(y) \in C^{(2-s)}(|x_0| - 1, 1 - |x_0|)$ и на каждом отрезке $[-a, a] \subset (|x_0| - 1, 1 - |x_0|)$ выполняются неравенства

$$|\varphi_{s, k}(y)| \leq C^{2k+s} (2k + s)!$$
(4)

Перенося схему построения теории L -рядов Тейлора для функций одной переменной ⁽¹⁾, устанавливаем справедливость следующих теорем.

Теорема 1. Пусть функция $f(x, y)$ (H, x) -аналитична в D . Тогда для всяких $x_0 \in (-1, +1)$ и $a \in (0, 1)$ найдется такое $\varepsilon > 0$ ($\varepsilon < 1 - |x_0|$), что в $D(x_0, a, \varepsilon)$ имеет место разложение функции $f(x, y)$ в « (H, x) -ряд»:

$$f(x, y) = \sum_{k=0}^{\infty} K_{x_0}^k \sum_{s=0}^1 K_{x_0}^{(s)} \varphi_{s, k}(y).$$
(5)

Теорема 2. Функции $\varphi_{s, k}(y)$ формулы (5) определяются функцией $f(x, y)$ по формулам (3), т. е. каждый (H, x) -ряд есть « (H, x) -ряд Тейлора».

Теорема 3. (H, x) -ряд допускает почленное H -дифференцирование любое число раз.

Теорема 4. Если на диагонали $\Delta(x = x_0)$ квадрата $D(x_0, 1)$ задана система функций $\varphi_{s, k}(y) \in C^{(2-s)}(|x_0| - 1, 1 - |x_0|)$, удовлетворяющая условиям (4) на каждом замкнутом отрезке $[-a, a] \subset \Delta$, то функция $f(x, y)$, построенная по формуле (5), является (H, x) -аналитической в области $D(x_0, a, \varepsilon)$.

Здесь ε ($0 < \varepsilon < 1 - |x_0|$) определяется соответствующим образом при каждом $a \in (0, 1)$.

Определение 3. Систему функций $\varphi_{s, k}(y) \in C^{(2-s)}(|x_0| - 1, 1 - |x_0|)$, удовлетворяющую условиям (4), назовем определяющей для (H, x) -аналитической функции $f(x, y)$, построенной по формуле (5).

§ 2. Пусть $x_0 \in (-1, +1)$; обозначим через A_{H, x_0} совокупность функций, каждая из которых определена и (H, x) -аналитична в некоторой (своей) области $D(x_0, a, \varepsilon)$. Множество функций A_{H, x_0} является линейным векторным пространством. Введем в A_{H, x_0} топологию следующим образом. Последовательность функций $f_m(x, y) \in A_{H, x_0}$ ($m = 0, 1, 2, \dots$) назовем регулярно сходящейся, если выполнены условия: а) имеется общая область $D(x_0, a, \varepsilon)$, в которой все $f_m(x, y)$ определены и удовлетворяют неравенствам вида (2); б) каждая $\frac{\partial^s}{\partial x^s} H^k$ -производная $\frac{\partial^s}{\partial x^s} H^k f_m(x, y)$ стремится в этой области равномерно к некоторому пределу.

Наряду с оператором H рассмотрим другой оператор \bar{H} вида (1); для простоты изложения считаем, что оба оператора заданы в области D . Построим топологические пространства A_{H, x_0} и $A_{\bar{H}, x_0}$. Они состоят соответственно из сумм

$$f(x, y) = \sum_{k=0}^{\infty} K_{x_0}^k \sum_{s=0}^1 K_{x_0}^{(s)} \varphi_{s, k}(y), \quad g(x, y) = \sum_{k=0}^{\infty} \bar{K}_{x_0}^k \sum_{s=0}^1 \bar{K}_{x_0}^{(s)} \bar{\varphi}_{s, k}(y),$$

где $\varphi_{s, k}(y)$ и $\bar{\varphi}_{s, k}(y)$ — функции определяющих систем, а \bar{K}_{x_0} и $\bar{K}_{x_0}^{(s)}$ — операторы, построенные для \bar{H} таким же образом, как K_{x_0} и $K_{x_0}^{(s)}$ для H .

Определим теперь преобразование $T = T_{\bar{H}, x_0; H, x_0}$ пространства $A_{\bar{H}, x_0}$ на A_{H, x_0} формулой $Tg(x, y) = f(x, y)$, если $f(x, y)$ и $g(x, y)$ построены по одной и той же определяющей системе функций $\varphi_{s, k}(y)$. Получаем взаимно-

* Зависимость этих функций от x_0 явно не отмечена.

однозначное и непрерывное отображение линейного топологического пространства $A_{\bar{H}, x_0}$ на A_{H, x_0} . Так как

$$Hf(x, y) = \sum_{k=1}^{\infty} K_{x_0}^{k-1} \sum_{s=0}^1 K_{x_0}^{(s)} \varphi_{s,k}(y), \quad \bar{H}g(x, y) = \sum_{k=1}^{\infty} \bar{K}_{x_0}^{k-1} \sum_{s=0}^1 \bar{K}_{x_0}^{(s)} \varphi_{s,k}(y),$$

то соответствуют друг другу и эти функции:

$$Hf(x, y) = T\bar{H}g(x, y).$$

Подставляя сюда $g(x, y) = T^{-1}f(x, y)$, получаем $H = T\bar{H}T^{-1}$.

Мы пришли к теореме:

Теорема 5. Все гиперболические операторы второго порядка локально эквивалентны.

§ 3. Сравнивая сформулированные выше результаты с результатами М. К. Фаге⁽¹⁾ для функций, аналитических относительно обыкновенного линейного дифференциального оператора

$$L = \frac{d^n}{dt^n} + p_{n-1}(t) \frac{d^{n-1}}{dt^{n-1}} + \dots + p_0(t)I, \quad a_1 < t < b_1, \quad (6)$$

с непрерывными коэффициентами, приходим к выводам:

а) роль последовательности коэффициентов a_0, a_1, a_2, \dots L -ряда $\sum_{k=0}^{\infty} a_k f_k(t, t_0)$ переходит к определяющей системе функций (3);

б) каждый член $a_k f_k(t, t_0)$ L -ряда заменяется членом (H, x) -ряда (5), но из этого последнего члена невозможно выделить функции какого-либо « H -базиса».

§ 4. Функции, аналитические относительно операторов, можно использовать при решении задачи Коши (по t) для уравнений вида

$$L^p u(x, y, t) = H^m u(x, y, t) \quad (7)$$

(где L — оператор (6) порядка n ; H — оператор (1); p, m — натуральные числа) при начальных значениях

$$\frac{\partial^s}{\partial t^s} L^q u(x, y, t_0) = \varphi_{s,q}(x, y) \quad (8)$$

($s = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $q = 0, 1, 2, \dots, p-1$; $a_1 < t_0 < b_1$), являющихся (H, x) -аналитическими функциями в области D .

Теорема 6. Если $pr \geq 2m$, то для всякой области $D(x_0, a) \subset D$ можно указать такое $\varepsilon > 0$, что при $t_0 \in (a_1, b_1)$ в области $(|x - x_0| + |y| < a - |x_0|, t_0 - \varepsilon < t < t_0 + \varepsilon)$: 1) решение задачи (7) — (8) дается формулой

$$u(x, y, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{n-1} \sum_{q=0}^{p-1} f_{s+nq+kpn}(t, t_0) \cdot H^{km} \varphi_{s,q}(x, y)$$

(здесь $f_{s+nq+kpn}(t, t_0)$ — функции L -базиса⁽¹⁾); 2) это решение является (H, x) -аналитической функцией по x, y и L -аналитической функцией по t ; 3) решение единственно в классе таких функций.

Аналогичным образом можно построить функции, аналитические по x относительно параболического оператора $\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + p(x, y)I$.

В заключение выражаю искреннюю благодарность руководителю настоящей работы М. К. Фаге за постановку задачи и ценные указания в процессе ее выполнения.

Черновицкий
государственный университет

Поступило
26 IV 1958.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. К. Фаге, ДАН, 112, № 6 (1957).

К. А. СИТНИКОВ

ИНВАРИАНТЫ ОДНОРОДНОЙ И ИЗОТРОПНОЙ ТУРБУЛЕНТНОСТИ В СЖИМАЕМОЙ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 29 IV 1958)

1. Вывод инвариантов. Уравнения, выражающие собой законы сохранения количества движения, массы и энергии в гидродинамике, имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} = - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \rho v_k}{\partial x_k}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} = - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial E_k}{\partial x_k}. \quad (3)$$

Здесь ρ — плотность жидкости; v_i — компоненты ее скорости; π_{ik} — тензор плотности потока импульса, имеющий для вязкой сжимаемой жидкости вид

$$\pi_{ik} = p \delta_{ik} + \rho v_i v_k - \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ik} \sum_{l=1}^3 \frac{\partial v_l}{\partial x_l} - \zeta \delta_{ik} \sum_{l=1}^3 \frac{\partial v_l}{\partial x_l}, \quad (4)$$

где p — давление; η и ζ — коэффициенты вязкости; U — полная энергия единицы массы жидкости; E_k — компоненты вектора плотности потока энергии*.

Все гидродинамические элементы потока будем рассматривать как случайные величины (1), удовлетворяющие условиям однородности и изотропности. Средние будем обозначать чертой сверху.

Беря средние от уравнений (2) и (3), видим, что вследствие однородности средние $\bar{\rho}$ и $\bar{\rho U}$ со временем не меняются. Поэтому в этих уравнениях величины ρ и ρU можно заменить их пульсациями $\rho' = \rho - \bar{\rho}$ и $(\rho U)' = \rho U - \bar{\rho U}$.

Берем из величин ρv_i ($i = 1, 2, 3$), ρ' и $(\rho U)'$ какие-нибудь две, которые мы обозначим через α и β , а компоненты векторов, дивергенциями которых они являются согласно уравнениям (1) — (3), обозначим через A_k и B_k . Рассмотрим второй момент связи

$$\alpha(x_1, x_2, x_3, t) \beta(x_1^*, x_2^*, x_3^*, t) = \overline{\alpha \beta^*}(\mathbf{r}, t),$$

где \mathbf{r} — вектор, имеющий компоненты $\xi_k = x_k^* - x_k$. Пользуясь однородностью потоков, получаем

$$\frac{\partial \alpha \beta^*}{\partial t} = \alpha \sum_{k=1}^3 \frac{\partial B_k^*}{\partial x_k^*} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial A_k}{\partial x_k} \beta^* = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial \xi_k} (\overline{\alpha B_k^*} - \overline{A_k \beta^*}).$$

* Вид π_{ik} , U и E_k для настоящего параграфа несуществен, он понадобится в § 3.

Интегрируем обе части этого равенства по объему шара $r = |\mathbf{r}| \leq R$ и заменяем в правой части интеграл от дивергенции поверхностным интегралом. Считая, что $\overline{\alpha B_k^*}$ и $\overline{A_k \beta^*}$ есть $o(1/r^2)$, будем иметь, что при $R \rightarrow \infty$ правая часть стремится к нулю, а потому

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \iiint_{r \leq R} \overline{\alpha \beta^*}(\mathbf{r}, t) dV_{\mathbf{r}} = 0.$$

Следовательно,

$$\iiint \overline{\alpha \beta^*}(\mathbf{r}, t) dV_{\mathbf{r}}$$

не зависит от времени, т. е. является инвариантом.

Если поток не только однороден, но и изотропен, то из числа полученных инвариантов имеется всего 4 различных и не равных нулю. Эти инварианты имеют следующий механический смысл:

$$\Lambda_1 = \iiint \overline{\rho \mathbf{v} \cdot \rho \mathbf{v}^*} dV_{\mathbf{r}} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \overline{\left(\iiint_V \rho \mathbf{v} dV_{\mathbf{x}} \right)^2},$$

$$\Lambda_2 = \iiint \overline{\rho' \cdot \rho'^*} dV_{\mathbf{r}} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \overline{\left(\iiint_V \rho' dV_{\mathbf{x}} \right)^2},$$

$$\Lambda_3 = \iiint \overline{(\rho U)' (\rho U)'^*} dV_{\mathbf{r}} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \overline{\left(\iiint_V (\rho U)' dV_{\mathbf{x}} \right)^2},$$

$$\Lambda_4 = \iiint \overline{\rho' (\rho U)'^*} dV_{\mathbf{r}} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \overline{\left(\iiint_V \rho' dV_{\mathbf{x}} \right) \left(\iiint_V (\rho U)' dV_{\mathbf{x}} \right)}.$$

Для доказательства, например, первого из этих равенств запишем квадрат импульса объема V в виде двойного интеграла

$$\overline{(\rho \mathbf{v} dV)^2} = \iint \overline{\rho \mathbf{v} \cdot \rho \mathbf{v}^*} dV dV^* = \Lambda_1 V + o(V),$$

откуда и следует наше утверждение.

2. Пример потока с отличными от нуля инвариантами. Разбрасываем в трехмерном пространстве точки по закону Пуассона так, что вероятность попадания в область с объемом V точек в числе m равна $\frac{V^m}{m!} e^{-V}$. Вокруг каждой точки описываем шар единичного объема, внутри которого задаем $|\rho \mathbf{v}|$, ρ и ρU равными произведениями $\varphi(r) \xi$, где $\varphi(r)$ — достаточно гладкая функция расстояния от центра шара, обращающаяся

вместе со своими производными в нуль при $r = \sqrt[3]{3/4\pi}$ (т. е. на границе шара) и монотонно возрастающая при убывании r , а ξ — случайная величина. Направление скорости мы полагаем одинаковым во всех точках шара и равномерно распределенным по всем направлениям. При этом $\varphi(r)$ и ξ выбираем так, чтобы шары обладали независимо друг от друга: 1) импульсами \mathbf{v} , имеющими квадраты, равные α ; 2) массами ρ со средними значениями $\bar{\rho}$ и дисперсиями β ; 3) энергиями ρU со средними значениями $\bar{\rho U}$ и дисперсиями γ ; 4) коэффициентами корреляции δ между ρ' и $(\rho U)'$.

Берем все пространство, заполненное идеальным газом, который в каждой точке имеет импульс, плотность и полную энергию $\rho U = \rho \frac{v^2}{2} + \rho c_v T$ (где c_v — теплоемкость при постоянном объеме, T — температура), равные суммам этих величин для тех шаров, к которым эта точка принадлежит.

* Импульсом шара мы называем распространенный по объему шара интеграл $\int \rho \mathbf{v} dV$.

Докажем, что для так заданной в начальный момент времени однородной и изотропной турбулентности значения инвариантов равны соответственно α , β , γ и $\sqrt{\beta\gamma\delta}$. Действительно, например, для первого из них

$$\overline{\left(\int_V \rho \mathbf{v} dV\right)^2} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{V^m}{m!} e^{-V} m \alpha + o(V) = \alpha V + o(V),$$

откуда следует, что $\Lambda_1 = \alpha$.

Замечание. При выводе инвариантов мы предполагали, что корреляции между гидродинамическими величинами в любой момент времени достаточно быстро убывают на бесконечности, а именно как $o(1/r^2)$. Так как возмущения в сжимаемой жидкости распространяются с конечной скоростью, то кажется правдоподобным, что из выполнения этого условия в начальный момент времени вытекает его справедливость в любой последующий момент времени. Поэтому же в случае, когда жидкость обладает сжимаемостью, хотя бы очень малой, неприменимы те возражения, которые делаются в случае несжимаемой жидкости относительно инварианта Лой-цянского (см. (2)).

Если жидкость несжимаема, то все инварианты, кроме Λ_3 , равны нулю. Инвариант Λ_2 был ранее получен Чандрасекхаром (3).

3. Закон затухания однородной и изотропной турбулентности на последней стадии в идеальном газе, обладающем вязкостью и теплопроводностью. Мы докажем, что на последней стадии затухания турбулентности, когда можно пренебрегать нелинейными членами в уравнениях движения, имеют место равенства

$$\overline{v(t)^2} = \left(\frac{\Lambda_1}{48\rho^2} + \frac{a^2}{16\rho^2} \Lambda_2 \right) \left(\frac{1}{\pi[v' + (x-1)\lambda]t} \right)^{3/2} + \frac{\Lambda_1}{12\rho^2} \left(\frac{1}{2\pi\lambda t} \right)^{3/2} + o\left(\frac{1}{t^{3/2}}\right), \quad (5)$$

$$\overline{\rho'(t)^2} = \left(\frac{\Lambda_1}{48a^2} + \frac{\Lambda_2}{16} \right) \left(\frac{1}{\pi[v' + (x-1)\lambda]t} \right)^{3/2} + o\left(\frac{1}{t^{3/2}}\right),$$

$$\overline{T'(t)^2} = \frac{\Lambda_3}{8\rho^2} \left(\frac{1}{2\pi\lambda t} \right)^{3/2} + o\left(\frac{1}{t^{3/2}}\right),$$

$$\overline{\rho'T'(t)} = o\left(\frac{1}{t^{3/2}}\right).$$

Для доказательства, например, формулы (5) берем спектральное разложение

$$\overline{v(t)^2} = \iiint [f_{dd}(p, t) + 2f_{nn}(p, t)] dV, \quad (6)$$

где

$$f_{nn}(p, t) = f_{nn}(p, 0) e^{-2\nu p^2 t}$$

соответствует несжимаемой компоненте, а $f_{dd}(p, t)$ — случайно распределенным акустическим волнам (см. (4)):

$$f_{dd}(p, t) = |c_1(p) e^{k_1 t} + c_2(p) e^{k_2 t} + c_3(p) e^{k_3 t}|^2,$$

где $c(p)$ — случайные величины; $c_3(p) \rightarrow 0$ при $p \rightarrow 0$;

$$k_1 = -\frac{p^2}{2} [v' + (x-1)\lambda] + O(p^3) - ip[a + O(p)],$$

$$k_2 = -\frac{p^2}{2} [v' + (x-1)\lambda] + O(p^3) + ip[a + O(p)], \quad (7)$$

$$k_3 = -p^2\lambda + O(p^3),$$

$\nu = \frac{\eta}{\rho}$; $v' = \frac{4\eta}{3\rho} + \frac{\zeta}{\rho}$; λ — коэффициент температуропроводности; x — отношение теплоемкостей; a — скорость звука.

Доказывается, что при любом $p > \varepsilon > 0$ действительные части всех k меньше $c < 0^*$. Поэтому, сделав ошибку на бесконечно малую высшего порядка, можно сократить область интегрирования в (6) до сколь угодно малой окрестности начала координат и взять в подынтегральном выражении для k главные значения из (7), а коэффициенты считать постоянными, равными их значениям в нуле. При интегрировании такого подынтегрального выражения мы можем область интегрирования расширить до всего пространства, так как при этом прибавляется слагаемое, экспоненциально убывающее со временем. Таким образом:

$$\begin{aligned} \overline{v(t)^2} = & \iiint [|\overline{c_1(0)}|^2 + |\overline{c_2(0)}|^2] e^{-p^2[v' + (x-1)\lambda]t} dV + \\ & + \iiint 2\overline{f_{nn}(0, 0)} e^{-2vp^2t} dV + \\ & + \iiint 2[\operatorname{Re} \overline{c_1(0)c_2(0)^*} \cos 2apt - \operatorname{Im} \overline{c_1(0)c_2(0)^*} \sin 2apt] e^{-p^2[v' + (x-1)\lambda]t} dV + \\ & + o\left(\frac{1}{t^{3/2}}\right), \end{aligned} \quad (8)$$

где звездочка обозначает комплексно сопряженную величину.

На последней стадии затухания турбулентности, когда пульсации плотности ρ' достаточно малы по сравнению со средней плотностью $\bar{\rho}$, значение инварианта Λ_1 будет сколь угодно мало отличаться от величины

$$\begin{aligned} \Lambda_1' &= \bar{\rho}^2 \iiint \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}^* dV = 24\pi^3 \bar{\rho}^2 f_{dd}(0, t) = 24\pi^3 \bar{\rho}^2 f_{nn}(0, t) = \\ &= 24\pi^3 \bar{\rho}^2 |\overline{c_1(0)} + \overline{c_2(0)}|^2 = \\ &= 24\pi^3 \bar{\rho}^2 [|\overline{c_1(0)}|^2 + |\overline{c_2(0)}|^2 + \overline{c_1(0)c_2(0)^*} + \overline{c_2(0)c_1(0)^*}], \end{aligned}$$

являющейся инвариантом для линеаризованного потока. Из соотношений, имеющих место между комплексными амплитудами плоских волн скорости и пульсации плотности, получаем:

$$\Lambda_2 = \iiint \overline{\rho' \rho'^*} dV = 8\pi^3 \frac{\bar{\rho}^2}{a^2} |\overline{c_1(0)} - \overline{c_2(0)}|^2.$$

Следовательно,

$$|\overline{c_1(0)}|^2 + |\overline{c_2(0)}|^2 = \frac{\Lambda_1'}{48\pi^3 \bar{\rho}^2} + \frac{a^2}{16\pi^3 \bar{\rho}^2} \Lambda_2.$$

Принимая во внимание это соотношение и вычисляя первые два интеграла в (8), получим формулу (6); третий интеграл в (8) есть $o(1/t^{3/2})$.

В заключение выражаю сердечную благодарность А. Н. Колмогорову за советы при написании этой работы.

Поступило
20 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Д. Миллионщиков, ДАН, 22, 236 (1939). ² G. K. Batchelor, Appl. Probability, 7, 67 (1957). ³ S. Chandrasekhar, Proc. Roy. Soc., A, 210, 18 (1951). ⁴ А. М. Яглом, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., 12, 6 (1948).

* При установлении этого факта я воспользовался помощью Ю. В. Прохорова, которому выражаю свою признательность.

И. С. ШИКИН

О ТОЧНЫХ РЕШЕНИЯХ УРАВНЕНИЙ ОДНОМЕРНОЙ ГАЗОДИНАМИКИ С УДАРНЫМИ И ДЕТОНАЦИОННЫМИ ВОЛНАМИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 26 IV 1958)

Л. И. Седовым найдено точное решение ⁽¹⁾ уравнений одномерного не-установившегося движения идеального совершенного нетеплопроводного газа, в котором скорость v в каждый момент времени t является линейной функцией расстояния r от центра, от оси или от плоскости симметрии. Оно представляется формулами:

$$dt = \pm \frac{d\mu}{\mu^2 [A + B\mu^{\gamma(\gamma-1)}]^{1/2}}, \quad v = \pm \mu [A + B\mu^{\gamma(\gamma-1)}]^{1/2},$$

$$\rho = \frac{\mu^{\gamma-1}}{r} \varphi'(\mu r), \quad p = \mu^{\gamma} \left[C + \frac{\gamma(\gamma-1)}{2} B \varphi(\mu r) \right],$$
(1)

где плотность ρ и давление p выражаются через произвольную функцию $\varphi(\mu r)$ (A , B и C — произвольные постоянные; γ — отношение теплоемкостей; $\gamma = 1, 2$ и 3 соответственно для плоской, осевой и центральной симметрий).

Келлером ⁽²⁾, В. П. Коробейниковым и Е. В. Рязановым ⁽³⁾ это решение сопрягалось с ударной волной, распространяющейся по покоящемуся газу.

Ниже дается более общий способ сопряжения решения (1) с ударной или детонационной волной, распространяющейся со скоростью c по покоящемуся газу с постоянным начальным давлением p_1 и некоторой начальной плотностью $\rho_1(r)$. Вид функции $\rho_1(r)$, функции $\varphi(\mu r)$ и закон движения поверхности разрыва будут определены из условий на ударной или детонационной волне.

1. Пусть за ударной волной течение описывается формулами (1).

Условия на ударной волне представим в виде:

$$\rho_1 = \rho_2 \frac{c - v_2}{c};$$
(2)

$$p_1 = p_2 + \rho_2 v_2^2 - \rho_2 c v_2;$$
(3)

$$c = \frac{(\gamma - 1) p_1 + (\gamma + 1) p_2}{2(p_2 - p_1)} v_2.$$
(4)

Соотношения (2) и (3) выражают законы сохранения массы и импульса и остаются справедливыми также на детонационной волне.

Подставляя из (1) в (3) значения величин за ударной волной и учитывая, что $c = \frac{dr_2}{dt} = -\frac{v_2 \mu}{r_2} \frac{dr_2}{d\mu}$, получим дифференциальное уравнение для

$\varphi(\mu r_2)$, решая которое, найдем давление за ударной волной $p_2(\mu)$:

$$p_2(\mu) = p_1 + \frac{\gamma \mu^{\gamma}}{\sqrt{A + B \mu^{\gamma(\gamma-1)}}} \left[D + p_1 \int_{\mu_0}^{\mu} \frac{\sqrt{A + B \mu^{\gamma(\gamma-1)}}}{\mu^{\gamma+1}} d\mu \right]. \quad (5)$$

Вычисляя квадратуру в соотношении (4), найдем радиус ударной волны $r_2(\mu)$:

$$r_2^{\gamma}(\mu) = \frac{\mathcal{E}}{\mu^{\frac{\gamma(\gamma+1)}{2}} \left[D + p_1 \int_{\mu_0}^{\mu} \frac{\sqrt{A + B \mu^{\gamma(\gamma-1)}}}{\mu^{\gamma+1}} d\mu \right]}, \quad (6)$$

D и \mathcal{E} — постоянные интегрирования.

Если в (1) $B > 0$, то ударная волна выходит из центра: при $t = 0$ ($\mu = \infty$) $r_2 = 0$, при этом для $\gamma = 3$ и $\gamma = 2$ $c = \infty$, а для $\gamma = 1$ c конечна, давление в начальный момент бесконечно. Если $B < 0$, то минимальный радиус ударной волны при $t = 0$, $\mu = (-A/B)^{\frac{1}{\gamma(\gamma-1)}}$ отличен от 0, при этом $c = 0$, а $p_2 = \infty$.

Плотность за ударной волной $\rho_2(\mu)$ имеет выражение

$$\rho_2(\mu) = \frac{2[p_2(\mu) - p_1]^2}{v_2^2(\mu)[(\gamma+1)p_1 + (\gamma-1)p_2(\mu)]}. \quad (7)$$

С помощью полученных соотношений плотность и давление в любом месте течения за ударной волной легко записать в параметрическом виде с параметром τ :

$$\rho(\mu, r) = \rho_2(\tau) \left(\frac{\mu}{\tau} \right)^{\gamma}, \quad p(\mu, r) = p_2(\tau) \left(\frac{\mu}{\tau} \right)^{\gamma\gamma}, \quad \mu r = \tau r_2(\tau); \quad (8)$$

$p_2(\tau)$, $r_2(\tau)$ и $\rho_2(\tau)$ определены формулами (5), (6) и (7), в которых μ заменено через τ .

Начальную плотность, пользуясь соотношениями на скачке, представим тоже параметрически с параметром ζ :

$$\rho_1(r) = \frac{2[p_2(\zeta) - p_1]^2}{v_2^2(\zeta)[(\gamma-1)p_1 + (\gamma+1)p_2(\zeta)]}, \quad r = r_2(\zeta); \quad (9)$$

$p_2(\zeta)$ и $r_2(\zeta)$ определены формулами (5) и (6), в которых μ заменяется на ζ .

При $p_1 = 0$ (2), а также при $A = 0$ (3) начальная плотность легко выражается в явном виде.

В центре симметрии начальная плотность имеет асимптотическое выражение: при $B > 0$ $\rho_1 = \text{const} \cdot r^{-\frac{(3\gamma-2)-\gamma(\gamma-2)}{\gamma+1}}$ и при $B = 0$ $\rho_1 = \text{const} \cdot r^{-\frac{2\gamma(\gamma+1)-2}{\gamma+1}}$. Она конечна лишь при $\gamma = 3$ и $\gamma \geq 7$. В случае $A > 0$ начальная плотность должна убывать на бесконечности до нуля. При $A < 0$ ($B > 0$) возможны либо убывающие до нуля на бесконечности, либо неограниченно возрастающие на конечном расстоянии от центра распределения начальной плотности. Течения рассматриваемого типа при постоянной начальной плотности возможны только при $p_1 = 0$ и $A = 0$ (автомо-дельный случай (1)).

Отметим еще, что при $A > 0$, $B < 0$ формула (9) определяет начальную плотность для расстояний от центра, не меньших начального радиуса ударной волны.

Пусть $B > 0$. Подсчитывая полную энергию возмущенного движения газа, описываемого формулами (1) и (8), найдем, что она равна сумме начальной тепловой энергии и постоянной энергии E_0 , выделяющейся мгновенно в начальный момент времени:

$$\sigma_v \int_0^{r_2} \left(\frac{\rho v^2}{2} + \frac{p}{\gamma - 1} \right) r^{\gamma-1} dr = \frac{p_1}{\gamma - 1} \frac{\sigma_v}{v} r_2^\gamma + E_0,$$

где

$$E_0 = \frac{\gamma \sigma_v \mathcal{E}}{(\gamma - 1) \sqrt{B}}, \quad \sigma_v = \frac{1}{2} [4\pi(\gamma - 1) + (\gamma - 2)(\gamma - 3)].$$

Поэтому полученное решение можно применять к задачам о точечном взрыве в среде с начальной плотностью типа (9) и начальным противодавлением. Из приведенной выше формулы следует, что для всех движений рассматриваемого класса $E_0 > 0$, и среди начальных распределений (9) не существует таких, которые обладали бы динамической неустойчивостью описанного в (4) типа.

При любых B построенное решение применимо к задачам о поршнях, расширяющихся по закону $r = \text{const}/\mu$.

2. Пусть (1) описывают движение газа за детонационной волной. Соотношения (2) и (3) на фронте волны останутся справедливыми, а соотношение (4) заменится следующим:

$$c = \frac{(\gamma_1 - 1)[(\gamma_2 - 1)p_1 + (\gamma_2 + 1)p_2]}{2[(\gamma_1 - 1)p_2 - (\gamma_2 - 1)p_1]} v_2 + \frac{Q(\gamma_1 - 1)(\gamma_2 - 1)(p_2 - p_1)}{[(\gamma_1 - 1)p_2 - (\gamma_2 - 1)p_1]v_2}; \quad (10)$$

γ_1 и γ_2 — отношения теплоемкостей горючей смеси и сгоревшего газа; Q — тепловыделение единицы массы газа. Давление за фронтом детонации $p_2(\mu)$ по-прежнему выражается формулой (5), которая следовала только из (3) и (1). Подставляя в (10) $c = -\frac{v_2 \mu}{r_2} \frac{dr_2}{d\mu}$ и $v_2^2 = \mu^2 [A + B\mu^{\gamma(\gamma-1)}] r_2^2(\mu)$, получим обыкновенное линейное дифференциальное уравнение относительно $r_2^2(\mu)$, определяющее закон движения фронта детонации. Плотность за волной детонации $\rho_2(\mu)$ определяется через $p_2(\mu)$ и c из (3). Течение за волной описывается формулами (8). Начальная плотность

$$\rho_1(r) = \frac{2[p_2(\zeta) - p_1][(\gamma_1 - 1)p_2(\zeta) - (\gamma_2 - 1)p_1]}{(\gamma_1 - 1)[(\gamma_2 - 1)p_1 + (\gamma_2 + 1)p_2(\zeta)]v_2^2(\zeta) + 2Q(\gamma_1 - 1)(\gamma_2 - 1)[p_2(\zeta) - p_1]},$$

$$r = r_2(\zeta).$$

В качестве примера рассмотрим случай $p_1 = 0$, $A = 0$, $\gamma = 3$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 3$. Начальная плотность имеет вид $\rho_1 = a[(b^2 + r^2)^{3/2} - b(b^2 + r^2)]^{-1/2}$, a и b постоянные. Детонационная волна движется по закону $r_2^2(t) = 8b\sqrt{Q}t + 16Qt^2$. Подсчет полной энергии сгоревшего газа показывает, что течение соответствует точечному взрыву в горючей смеси, при котором мгновенно выделяется энергия E_0 , выражающаяся через a , b и Q в виде $E_0 = \frac{\pi}{3} aQ(8b)^{1/2}$.

При $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ в течениях рассматриваемого типа детонация происходит на режиме Жуге (звуковая скорость сгоревшего газа относительно фронта) лишь при $\gamma = 3$, $p_1 = 0$, $A = 0$, $\gamma = 3$ и при $\gamma = 3$, $p_1 \neq 0$, $A \neq 0$, $\gamma = 3$.

Аналогичные решения можно строить для сред с уравнением состояния типа $p = A(S)(\rho^n - \rho_0^n)$, где S — энтропия.

Автор искренне благодарен Л. И. Седову за постановку задачи и внимание к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1957. ² J. V. Keller, Quart. Appl. Math., **14**, № 2, 171 (1956). ³ В. П. Коробейников, ДАН, **117**, № 6 (1957). ⁴ Л. И. Седов, ДАН, **112**, № 2 (1957). ⁵ В. П. Коробейников, Е. В. Рязанов, Прикл. матем. и мех., **22**, № 2, 265 (1958).

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

И. И. ВОРОВИЧ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ УСТОЙЧИВОСТИ ОБОЛОЧЕК В БОЛЬШОМ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 12 V 1958)

При решении многих задач устойчивости упругих систем широко применяется метод линеаризации, в соответствии с которым момент потери устойчивости определяется первым собственным числом некоторой линейной краевой задачи. Вопрос о законности данного способа решения задач устойчивости для стержней рассматривался в ⁽¹⁾ и окончательно решен в ⁽²⁾. Вместе с тем известно ^(3, 4), что в задаче устойчивости оболочек линеаризация уравнений не всегда может быть применена. Здесь приводятся некоторые общие факты, касающиеся данного вопроса и полученные на основе строгого анализа основных уравнений нелинейной теории оболочек.

Будем считать, что: 1) срединная поверхность оболочки Σ дается уравнением $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\alpha, \beta)$; $\alpha, \beta \in \bar{\Omega}$; Ω — ограниченная область плоскости α, β ; 2) граница Ω Γ_{Ω} состоит из конечного числа дуг, на каждой из которых касательная вращается непрерывно; 3) \mathbf{r} имеет в $\bar{\Omega}$ непрерывные производные второго порядка. Предположим, что внешние силы, действующие на оболочку, имеют вид $\lambda X, \lambda Y, \lambda Z$, где λ — числовой параметр; $X, Y, Z \in L_p$; $p > 1$, а при $\lambda = 1$ существует безмоментное напряженное состояние. Примем далее, что уравнения деформации оболочки могут быть упрощены по способу Х. М. Муштари ^(5, 6). В этом случае безмоментное напряженное состояние будет существовать при любых λ , однако оно далеко не всегда будет единственным, и при решении задачи устойчивости следует: 1) дать описание числа $n(\lambda)$ возможных напряженных состояний оболочки при различных λ ; 2) определить степень реальности каждой из форм равновесия оболочки, если число форм превышает единицу ($n(\lambda) \geq 1$, как это доказано в ⁽⁷⁾).

Рассмотрим для примера случай заделанной оболочки. В этом случае первая часть задачи устойчивости сводится к изучению числа решений $n(\lambda)$ нелинейной краевой задачи (в дальнейшем будем для краткости ее называть нкз) для системы:

$$\begin{aligned} & B \left\{ \frac{1}{AB} [(Bu)_x + (Av)_y] \right\}_x + \frac{1-\sigma}{2} A \left\{ \frac{1}{AB} [(Au)_y - (Bv)_x] \right\}_y + \frac{1-\sigma}{R_1 R_2} ABu = \\ & = - \left(\frac{Bw}{R_1} + \frac{Bw_\alpha^2}{2A^2} \right)_x - \sigma \left(- \frac{Bw}{R_2} + \frac{w_\beta^2}{2B} \right)_y - \left[\frac{A(1-\sigma)}{2} \left(\frac{2w}{R_1^2} + \frac{w_\alpha w_\beta}{AB} \right) \right]_y - \\ & - \frac{A_\beta}{2} (1-\sigma) \left(\frac{2w}{R_1^2} + \frac{w_\alpha w_\beta}{AB} \right) + B_x \left[- \frac{w}{R_2} + \frac{w_\beta^2}{2B^2} + \sigma \left(- \frac{w}{R_1} + \frac{w_\alpha^2}{2A^2} \right) \right]; \quad (1) \end{aligned}$$

$$A \left\{ \frac{1}{AB} [(Av)_\beta + (Bu)_\alpha] \right\}_\beta + \frac{1-\sigma}{2} B \left\{ \frac{1}{AB} [(Bv)_\alpha - (Au)_\beta] \right\}_\alpha + \frac{1-\sigma}{R_1 R_2} ABv =$$

$$= - \left(-\frac{Aw}{R_2} + \frac{Aw_\beta^2}{2B^2} \right)_\beta - \sigma \left(-\frac{Aw}{R_1} + \frac{w_\alpha^2}{2A} \right)_\beta - \left[\frac{B(1-\sigma)}{2} \left(\frac{2w}{R_{12}} + \frac{w_\alpha w_\beta}{AB} \right) \right]_\alpha -$$

$$- \frac{B_\alpha}{2} (1-\sigma) \left(\frac{2w}{R_{12}} + \frac{w_\alpha w_\beta}{AB} \right) + A_\beta \left[-\frac{w}{R_1} + \frac{w_\alpha^2}{2A^2} + \sigma \left(-\frac{w}{R_2} + \frac{w_\beta^2}{2B^2} \right) \right]; \quad (2)$$

$$AB \nabla^4 w - \frac{1}{E_2} \left\{ T_1 \left[\frac{AB}{R_1} + \frac{A_\beta w_\beta}{B} + B \left(\frac{w_\alpha}{A} \right)_\alpha \right] + T_2 \left[\frac{AB}{R_2} + \frac{B_\alpha w_\alpha}{A} + A \left(\frac{w_\beta}{B} \right)_\beta \right] - \right.$$

$$\left. - 2S \left(\frac{AB}{R_{12}} + \frac{A_\beta w_\alpha}{A} + \frac{B_\alpha w_\beta}{B} - w_{\alpha\beta} \right) \right\} =$$

$$= - \frac{\lambda}{E_2} \left\{ T'_1 \left[\frac{A_\beta w_\beta}{B^2} + B \left(\frac{w_\alpha}{A} \right)_\alpha \right] + T'_2 \left[\frac{B_\alpha w_\alpha}{A^2} + A \left(\frac{w_\beta}{B} \right)_\beta \right] - \right.$$

$$\left. - 2S' \left(\frac{A_\beta w_\alpha}{A} + \frac{B_\alpha w_\beta}{B} - w_{\alpha\beta} \right) - w_{\alpha\beta} X - w_\beta AY \right\}; \quad (3)$$

$$u|_{\Gamma_\Omega} = v|_{\Gamma_\Omega} = 0; \quad (4)$$

$$w|_{\Gamma_\Omega} = \frac{\partial w}{\partial n}|_{\Gamma_\Omega} = 0. \quad (5)$$

В (1) — (5) u , v , w — перемещения точек срединной поверхности оболочки; A , B — коэффициенты ее первой формы; $\frac{1}{R_1}$, $\frac{1}{R_2}$, $\frac{1}{R_{12}}$ — кривизны оболочки; T'_1 , T'_2 , S' — тангенциальные усилия в безмоментном напряженном состоянии при $\lambda = 1$.

Будем считать, что при любых w , удовлетворяющих граничным условиям (5), имеет место соотношение

$$I' = \int_{\Omega} \left(T'_1 \frac{w_\alpha^2}{A^2} + T'_2 \frac{w_\beta^2}{B^2} + 2S' \frac{w_\alpha w_\beta}{AB} \right) AB d\alpha d\beta \geq 0$$

и из $I' = 0$ вытекает $w \equiv 0$. Наряду с нашей нкз рассмотрим некоторую линейную краевую задачу (лкз) для системы, получающейся из (1) — (5), если ее линеаризовать относительно w . Такую систему мы получили бы, если бы пытались решать задачу устойчивости оболочки методом линеаризации Эйлера.

Лемма. Точки спектра лкз образуют счетное множество на действительной оси, имеющее единственную предельную точку на $+\infty$.

Наименьшее собственное число лкз ниже будем обозначать (λ . Эйлера).

Теорема 1. Спектр нкз расположен справа от некоторой точки $\lambda_n > \infty$, причем любой полуинтервал $\lambda_n \leq \lambda < \lambda_n + \varepsilon$, где $\varepsilon > 0$ — сколь угодно малое число, содержит по крайней мере одну точку спектра. Кроме того, вся полупрямая $\lambda > \lambda_n$ принадлежит спектру нкз.

В силу теоремы 1 $n(\lambda) = 1$, если $\lambda < \lambda_n$.

Теорема 2. Существует число λ_y такое, что при всех $\lambda > \lambda_y$ наряду с безмоментной формой равновесия оболочка обладает по меньшей мере одной моментной с более низким уровнем потенциальной энергии системы.

Если $\lambda < \lambda_y$, либо не существует моментных форм равновесия оболочки, либо каждая моментная форма имеет более высокий уровень потенциальной энергии системы, чем безмоментная. При этом имеют место неравенства

$$\lambda_n \leq \lambda_y \leq \lambda_3.$$

Теорема 3. Если $R_1 = R_2 = R_{12} = \infty$ и, следовательно, оболочка превращается в пластину, то $\lambda_n = \lambda_y = \lambda_0$.

Таким образом, для пластины теоремы 1, 2 и 3 полностью решают вопрос о структуре спектра нкз. Именно, если $\lambda \leq \lambda_0$, то $n(\lambda) = 1$; если $\lambda > \lambda_0$, то $n(\lambda) \geq 2$.

Теорема 3 может рассматриваться как оправдание метода линеаризации при решении задач устойчивости для пластин.

Сформулируем теперь некоторый признак, выполнение которого делает невозможным использование способа линеаризации. Известно, что в предположениях Х. М. Муштари потенциальная энергия системы I может быть представлена в виде

$$I = I^{(2)}(\omega) + I^{(3)}(\omega) + I^{(4)}(\omega),$$

где $I^{(k)}(\omega)$, $k = 2, 3, 4$, — некоторые однородные относительно ω функционалы порядка k .

Теорема 4. Пусть существует элемент χ , принадлежащий собственному подпространству λ_0 и такой, что $I^{(3)}(\chi) \neq 0$. В этом случае имеет место строгое неравенство $\lambda_y < \lambda_0$.

Таким образом, при выполнении соотношения $I^{(3)}(\chi) \neq 0$ спектр нкз непрерывно продолжается влево от λ_0 . Поэтому в данном случае линеаризация при решении задач устойчивости невозможна. Условие $I^{(3)}(\chi) \neq 0$ может быть проверено для разных случаев заделки цилиндрических, конических и сферических оболочек. В некоторых из этих случаев необходимость перехода к нелинейной теории при решении задач устойчивости устанавливалась ранее путем приближенного решения задачи каким-либо прямым методом^(3, 4).

Теорема 5. Для того чтобы точка λ была точкой бифуркации нкз, необходимо и достаточно, чтобы λ было собственным числом лкз.

Доказательство этого факта базируется на некоторых свойствах функционалов, близких к квадратичным⁽⁸⁾.

Приведем некоторые факты, характеризующие поведение оболочек после потери устойчивости.

Теорема 6. Каждому уровню потенциальной энергии I пластины после потери устойчивости соответствует счетное число собственных функций ω_n нкз. При этом все соответствующие собственные числа $\lambda_n > \lambda_0$ и $\lambda_n \rightarrow \infty$, если $n \rightarrow \infty$.

Доказательство данного факта можно получить, если заметить, что исследование поведения пластины после потери устойчивости эквивалентно изучению критических точек слабо непрерывного четного функционала на единичной сфере в пространстве энергии изгиба⁽⁸⁾. При этом можно воспользоваться теорией, данной в⁽⁹⁻¹²⁾.

Скажем несколько слов о втором вопросе задачи устойчивости — о степени реальностей каждой формы равновесия. Если $\lambda < \lambda_n$, то (теорема 1) данный вопрос не возникает, так как в этом случае оболочка обладает одной безмоментной формой равновесия. При $\lambda > \lambda_n$ можно показать, что безмоментная форма равновесия перестает быть относительным минимумом потенциальной энергии оболочки. Если же $\lambda_n < \lambda < \lambda_0$, то наряду с безмоментной формой могут существовать и устойчивые моментные. Решение вопроса о степени реальности каждой из этих форм требует привлечения вероятностных соображений. Такая вероятностная трактовка данной задачи может быть приближенно построена. При этом учитывается рассеивание характеристик самой оболочки, способа ее закрепления и внешних сил. Предполагается, что внешние силы имеют две составляющие, из которых одна вызывает ускорения точек оболочки типа ускорений броуновского движения, а другая есть непрерывный случайный процесс. Определение рассеяния в

прогибах оболочки сводится к решению уравнения Смолуховского и последующему применению теоремы о полной вероятности. Во многих практически важных случаях непосредственно получаются расчетные формулы. На основе данной трактовки можно, например, охарактеризовать необходимую точность изготовления оболочки (главным образом, в выполнении формы срединной поверхности), которая бы гарантировала пребывание оболочки с той или иной вероятностью в безмоментном напряженном состоянии.

В заключение отметим, что все перечисленные выше факты сохраняют свою силу и для ряда других случаев закрепления оболочки.

Поступило
28 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. С. Ясинский, Избранные работы по устойчивости сжатых стержней, 1952.
² И. А. Бахтин, М. А. Красносельский, ДАН, **105**, № 4 (1953). ³ А. С. Вольмир, Гибкие пластины и оболочки, 1956. ⁴ Х. М. Муштари, К. З. Галимов, Нелинейная теория упругих оболочек, 1957. ⁵ А. Л. Гольденвейзер, Теория упругих тонких оболочек, 1953. ⁶ В. В. Новожилов, Теория тонких оболочек, 1951. ⁷ И. И. Ворович, ДАН, **117**, № 2 (1952). ⁸ М. А. Красносельский, Матем. сборн., **33**, № 1 (1953). ⁹ Л. А. Люстерник, Изв. АН СССР, сер. матем., № 3 (1939). ¹⁰ В. И. Соболев, ДАН, **31**, № 8 (1941). ¹¹ М. М. Вайнберг, ДАН, **75**, № 5 (1940). ¹² Э. И. Цитляндзе, Тр. Московск. матем. общ., **2** (1952).

В. В. СОБОЛЕВ

О СВЕТИМОСТИ ГОРЯЧИХ ЗВЕЗД

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 6 VI 1959)

Как известно, определение светимостей горячих звезд представляет большие трудности, так как основная часть энергии излучается этими звездами в невидимой высокочастотной области спектра. Обычно светимости звезд определяются при допущении, что температура возбуждения, находящаяся по спектральному классу, равна эффективной температуре звезды. Более точно светимость звезды находится путем построения модели атмосферы при заданных значениях эффективной температуры T_e и ускорения силы тяжести g , а также при заданном химическом составе. Сравнение численного спектра звезды с наблюдаемым спектром позволяет определить значение T_e для данной звезды.

Спектры горячих звезд вычисляли Э. Р. Мустель⁽¹⁾, Андерхилл⁽²⁾ и др. При помощи их результатов могут быть определены светимости «обычных» звезд О и В. Однако в случае «особенных звезд» дело обстоит сложнее. Ниже рассматривается вопрос об определении светимостей звезд WR и белых карликов.

Звезды типа WR. Принято считать, что из звезд WR происходит непрерывное истечение вещества, приводящее к образованию протяженных атмосфер. Теорию протяженных атмосфер впервые рассматривал Н. А. Козырев⁽³⁾. Однако в его теории допускается, что: 1) коэффициент поглощения не зависит от частоты; 2) в атмосфере осуществляется локальное термодинамическое равновесие. Правильная теория атмосфер звезд WR должна строиться при учете того, что поглощение вызывается реальными атомами (водородом, гелием) и что в атмосфере происходит переработка высокочастотного излучения в кванты меньших частот (в принципе такая же, как в газовых туманностях).

Процессы свечения оболочек звезд WR были подробно исследованы несколько лет назад в работах автора⁽⁴⁾ и В. Г. Горбацкого⁽⁵⁾. Полученные в этих работах результаты могут быть применены к определению светимостей звезд WR.

Приближенно мы можем считать, что сама звезда (без атмосферы) излучает по закону Планка. Для определения температуры звезды может быть использован уточненный метод Занстра (по линиям ионов с большим потенциалом ионизации). Для определения же радиуса звезды необходимо учитывать, что происходящая в атмосфере флуоресценция сильно увеличивает видимый блеск звезды. Теория дает, что влияние атмосферы на видимый блеск составляет несколько звездных величин.

Заметим, что еще Б. А. Воронцов-Вельяминов⁽⁶⁾ предлагал при нахождении светимостей звезд WR учитывать эффект ярких полос. По его определению этот эффект составляет несколько десятых звездной величины. В действительности же влияние атмосферы на блеск значительно больше, так как атмосфера излучает энергию не только в линиях, но и в непрерывном спектре.

Интересно, что влияние излучения оболочки на блеск звезды может быть приближенно найдено из наблюдений. Дело в том, что ядрами планетарных туманностей в одних случаях являются звезды WR, в других — звезды O. Так как видимый блеск звезды WR должен быть больше видимого блеска звезды O (при одной и той же температуре), то разность звездных величин ядра и туманности в первом случае (т. е. в случае ядра WR) должна быть меньше, чем во втором. Так это и есть в действительности. Средняя величина $M_* - M_n$ для 12 туманностей с ядрами WR из списка ван Пельта (7) оказалась равной 1,^m6. Для туманностей же с ядрами O она порядка 3—4^m. Таким образом, влияние излучения оболочки ядра WR на видимый блеск составляет в среднем 2 звездные величины.

Указанным выше способом была определена светимость звезды WR, входящей в двойную систему HD 193576. Она оказалась порядка $3 \cdot 10^4 L_\odot$. Масса этой звезды равна $12,4 m_\odot$. Эти значения L и m примерно удовлетворяют соотношению «масса — светимость» ($L \sim m^4$). Без учета влияния излучения оболочки на блеск звезды, светимости звезд WR получаются значительно более высокими.

Белые карлики. В атмосферах белых карликов очень велико ускорение силы тяжести. Это приводит к двум эффектам: 1) степень ионизации атомов в атмосфере белого карлика ниже, чем в атмосфере «обычной» звезды той же температуры; 2) линии поглощения в спектре белого карлика сильно размыты эффектом Штарка. Поэтому спектры белых карликов мало похожи на спектры «обычных» звезд. Например, в спектре 40 Эридан В видны всего четыре линии поглощения (все — бальмеровской серии). Однако наблюдатели — по наличию тех или иных линий в спектре и по показателю цвета — все же приписывают белым карликам определенный спектральный тип и определяют отсюда эффективные температуры как для «обычных» звезд. Понятно, что эти эффективные температуры заслуживают мало доверия.

Можно думать, что белые карлики в действительности горячее, чем принято считать. В пользу этого взгляда можно привести следующие соображения:

1) В спектрах белых карликов отсутствует бальмеровский скачок. Как известно, при $T_e \approx 10000^\circ$ (класс AO) скачок очень велик (интенсивность до предела примерно в 3 раза больше интенсивности после предела), а с повышением температуры скачок убывает. Поэтому отсутствие скачка в спектрах белых карликов можно объяснять их сравнительно высокой температурой. Правда, скачок может также размываться вследствие высокого давления в атмосфере.

2) На показатели цвета белых карликов сильно влияет поглощение в высоких членах бальмеровской серии. Этот эффект недавно исследовали американские астрофизики (8). Из их данных вытекает, что после освобождения от указанного эффекта показатели цвета белых карликов должны значительно уменьшиться (примерно на 0,3 звездной величины).

3) Модель атмосферы белого карлика 40 Эридан В с $T_e = 13800^\circ$ и $\lg g = 7,69$, построенная недавно Гренчиком (9), плохо согласуется с результатами наблюдений, причем можно ожидать, что при повышении T_e согласие будет лучше.

4) Радиус белого карлика Сириуса В, найденный по $M_{\text{виз}}$ и $T_e = 9000^\circ$, более чем в два раза превосходит радиус, определенный из теоретического соотношения между радиусом и массой (при среднем молекулярном весе, обеспечивающем устойчивость звезды). Было отмечено (см. (10)), что причиной этого расхождения может быть ненадежность определения T_e по спектру, так как на спектр Сириуса В сильно влияет излучение Сириуса А. Расхождение устраняется, если принять, что эффективная температура Сириуса В не 9000° , а порядка $25\,000^\circ$.

5) Некоторые белые карлики обладают спектрами без линий поглощения и со слабыми эмиссионными линиями. Попытку объяснить эти спектры

сделал недавно Кутто (¹¹), получивший для рассматриваемых звезд чрезвычайно высокие эффективные температуры — порядка 300 000°.

Если эффективные температуры белых карликов обычно занижаются, то тем самым занижаются и их светимости. Возникает поэтому вопрос, не является ли известное отклонение белых карликов от закона «масса — светимость» следствием этого занижения.

В настоящее время имеются всего три белых карлика с известными массами: Сириус В, Прокцион В и 40 Эридан В. Спектры двух первых из них вследствие сильного влияния главных компонентов систем определены плохо, поэтому очень трудно определить точно и их светимости. Все же можно утверждать, что приводимые в литературе светимости Сириуса В и Прокциона В должны быть значительно повышены (как вследствие общего соображения о необходимости увеличить T_e для белых карликов, так и по ряду других соображений). В лучшем положении находится белый карлик 40 Эридан В, спектр которого определен хорошо. Для него получено $m = 0,45 m_\odot$, $L = 0,006 L_\odot$ (при $T_e = 13\,800^\circ$). Эти значения m и L не очень сильно отклоняются от закона «масса — светимость», а так как T_e должно быть, по-видимому, выше, то отклонение будет еще меньше.

Возможно, что соотношение между массами и светимостями белых карликов примерно такое же, как для «обычных» звезд. В таком случае сделанное нами ранее (¹²) предположение о том, что «обычные» звезды имеют ядра, похожие по своей структуре на белых карликов, становится более вероятным.

Поступило
3 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Р. Мустель, Астр. журн., **18**, 297 (1941); **21**, 133 (1944). ² A. Underhill, Publ. Copenhagen Obs., № 151 (1950). ³ Н. А. Козырев, Month. Not. Roy. Astr. Soc., **94**, 430 (1934). ⁴ В. В. Соболев, Движущиеся оболочки звезд, Л., 1947. ⁵ В. Г. Горбачкий, Уч. зап. ЛГУ, № 136 (1950). ⁶ Б. А. Воронцов-Вельяминов, Астр. журн., **23**, 9 (1946). ⁷ A. van Pelt, Bull. Astr. Inst. Netherl., 477 (1957). ⁸ W. K. Bonsack, J. L. Greenstein et al., Ap. J., **125**, 1 (1957). ⁹ R. Grenchik, Astr. J., **62**, № 1 (1957). ¹⁰ Л. Х. Аллер, Астрофизика, **2**, 1957, стр. 100. ¹¹ P. Couteau, Suppl. Ann. d'Ap., № 3 (1957). ¹² В. В. Соболев, Тр. 2-го совещ. по вопросам космогонии, М., 1953.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. Э. МАЙЕР и Д. В. ШИРКОВ

О ДВУХМЕРНОЙ МОДЕЛИ ТИРРИНГА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 5 V 1958)

Следуя Тиррингу ⁽¹⁾, рассмотрим в двухмерном пространстве — времени нелинейную теорию спинорного поля с лагранжианом взаимодействия

$$\mathcal{L}(x) = g : \bar{\psi}(x) \sigma^n \psi(x) \bar{\psi}(x) \sigma^n \psi(x) : ; \quad (1)$$

здесь $\sigma^0 = I$, а $\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3$ — обычные матрицы Паули второго ранга, причем суммирование в (1) определено следующим образом:

$$\sigma^n \times \sigma^n = I \times I - \sigma^1 \times \sigma^1 - \sigma^2 \times \sigma^2 - \sigma^3 \times \sigma^3. \quad (2)$$

Лагранжиан (1) представляет собой единственную комбинацию, симметричную относительно перестановки двух антикоммутирующих операторов ψ и (или) двух $\bar{\psi}$. Он может быть приведен к форме

$$\mathcal{L}(x) = 4g : \bar{\psi}(x) \psi(x) \bar{\psi}(x) \psi(x) : .$$

Рассмотрим элемент S -матрицы, соответствующий рассеянию двух ψ -частиц с нулевой массой, который может быть записан в виде

$$S = \frac{ig}{4\pi^2} \int \bar{\psi}_x(p') \psi_\beta(q) \bar{\psi}_\gamma(q') \psi_\delta(p) \delta(p' + q' - p - q) \times \\ \times \Gamma_{\alpha\beta,\gamma\delta}(p', q', p, q) d^2p' d^2p d^2q' d^2q, \quad (3)$$

где функция Γ обладает очевидными свойствами антисимметрии и подразумевается суммирование по немым индексам.

Во втором порядке теории возмущений получаем для Γ следующее выражение

$$- \frac{2g}{\pi} (\sigma_{\alpha\beta}^n \times \sigma_{\gamma\delta}^n) \ln \frac{P^2}{Q^2} - \frac{g}{\pi} \frac{\{\hat{P}_{\alpha\beta} \times \hat{P}_{\gamma\delta} + \hat{P}_{\alpha\delta} \times \hat{P}_{\gamma\beta}\}}{P^2} \cdot C, \quad (4)$$

где $P = (p' - p)/2$, $Q = (p' + q)/2$, а C — постоянная, содержащая инфракрасную расходимость, которая для процессов рассеяния реальных частиц может быть отброшена из соображений нормировки. Заметим, что выражение (4) не содержит ультрафиолетовых расходимостей.

Учитывая антисимметрию $\Gamma_{\alpha\beta,\gamma\delta}(p', q', p, q)$, получаем окончательно

$$\Gamma_{\alpha\beta,\gamma\delta}(p', q', p, q) = (\sigma_{\alpha\beta}^n \times \sigma_{\gamma\delta}^n) \Gamma(p', q', p, q), \\ \Gamma^{(2)}(p', q', p, q) = 1 - \frac{g}{\pi} \ln \frac{(p' - p)^2 (p' - q)^2}{(p + q)^4} + gc, \quad (5)$$

где c — произвольная конечная постоянная.

Займемся теперь улучшением аппроксимационных свойств выражения (5) методом ренормализационной группы ⁽²⁾.

Ренормализационная группа для рассматриваемого случая имеет такую же структуру, что и ренормализационная группа для нелинейной мезон-нуклонной теории, получающейся из двухзарядной мезон-нуклонной теории в пределе выключения мезон-нуклонного взаимодействия.

Соответствующие функциональные уравнения имеют вид ⁽³⁾

$$d(x, g) = d(t, g) d\left(\frac{x}{t}, g\varphi(t, g)\right); \quad (6)$$

$$\Gamma(x_1, \dots, x_6, g) = \Gamma(t, \dots, t, g) \Gamma\left(\frac{x_1}{t}, \dots, \frac{x_6}{t}, g\varphi(t, g)\right); \quad (7)$$

$$\varphi(t, g) = d^2(t, g) \Gamma(t, \dots, t, g). \quad (8)$$

Здесь d — скалярный числитель одночастичной функции Грина; x_1, \dots, x_6 — безразмерные скалярные независимые импульсные аргументы функции Γ , которые мы выбираем в следующем виде:

$$x_1 = p^2/\lambda^2, \quad x_2 = p'^2/\lambda^2, \quad x_3 = q^2/\lambda^2, \quad x_4 = q'^2/\lambda^2, \quad (9)$$

$$x_5 = \frac{(p' - p)^2}{\lambda^2}, \quad x_6 = (p' - q)^2/\lambda^2,$$

где λ — обычный импульс нормировки.

Функция φ , введенная в (8), представляет собой инвариантный заряд. Интегрируя обычным образом дифференциальное уравнение для φ , получаемое из уравнений (6), (7), (8), легко убедиться что

$$\varphi(x, g) = 1. \quad (10)$$

Это соответствует тому, что в низшем приближении $d = 1$, а симметричное по импульсам выражение для Γ согласно (5) также равно единице. Таким образом, в линейном по g приближении заряд не перенормируется, что в конечном счете является следствием отсутствия ультрафиолетовой расходимости в выражении (5).

Переходим к улучшению выражения для Γ в случае рассеяния двух реальных частиц, когда $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = 0$. Обозначая

$$\Gamma(0, 0, 0, 0, x, y, g) = \Gamma(x, y, g),$$

получаем из (5)

$$\Gamma^{(2)}(x, y, g) = 1 - \frac{g}{\pi} f\left(\frac{x}{y}\right), \quad f(z) = \ln \frac{4z}{(1+z)^2}.$$

С учетом (10) из уравнения (7) получаем дифференциальное уравнение Ли для $\Gamma(x, y, g)$:

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln \Gamma(x, y, g) = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial \xi} \ln \Gamma^{(2)}\left(\xi, \frac{y}{x}, g\right) \Big|_{\xi=1} = -\frac{g}{\pi} \frac{\partial}{\partial x} f\left(\frac{x}{y}\right),$$

где в правой части, как обычно, оставлены только члены, пропорциональные g . Интегрирование этого уравнения с учетом свойства $f(1) = 1$ дает

$$\Gamma(x, y, g) = \left[\frac{4xy}{(x+y)^2} \right]^{-g/\pi}$$

или

$$\Gamma(p', q', p, q) = \left[\frac{(p' - p)^2 (p' - q)^2}{(p + q)^4} \right]^{-g/\pi}. \quad (11)$$

Заметим, что при выводе этой формулы было сделано единственное приближение, состоящее в пренебрежении членами высшего порядка по g .

Поэтому, в некотором смысле, формула (11) является точной в пределе малых g , в отличие от обычных результатов, получаемых методом ренормализационной группы, справедливых лишь в асимптотических областях импульсных переменных. Этот факт обусловлен нулевой массой частиц ψ -поля.

Заметим еще, что формула (11) представляет собой также контрпример к рецепту получения импульсных асимптотик, данному в (4) (смотри подробную дискуссию этого вопроса в (3)).

Формула (11) весьма напоминает результат Тирринга (формула (4.11) из (1)), в пределе малых $g = \lambda$. Предполагая, что соответствие между нашим результатом и результатом Тирринга сохранится в высших порядках по g (что является весьма вероятным, так как рассмотренные модели отличаются лишь свойствами симметрии), можно ожидать, что при учете высших приближений получится

$$\Gamma(p', q', p, q) \sim \left[\frac{(p' - p)^2 (p' - q)^2}{(p + q)^4} \right]^{-\frac{1}{\pi} \arctan g}. \quad (12)$$

Это будет означать, что заряд не перенормируется вообще, т. е. что формула (10) остается верной во всех порядках по g .

Последнее замечание справедливо без всяких оговорок для модели Тирринга, которая, таким образом, обладает следующим замечательным свойством. В отличие от всех рассмотренных до сих пор теорий поля эта модель не приводит к незамкнутости метода слабой связи (или, что эквивалентно, к так называемой трудности «логарифмического полюса»).

В заключение авторы выражают благодарность В. Е. Тиррингу за присылку препринта и за весьма полезные замечания, а также Н. Н. Боголюбову и Б. В. Медведеву за плодотворные обсуждения.

Объединенный институт ядерных исследований

Поступило

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

4 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. E. Thirring, Ann. Phys., **3**, № 1 (1958). ² Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, гл. 8, 1957. ³ И. Ф. Гинзбург, Д. В. Ширков, Научн. докл. высш. школы СССР, сер. физ.-матем., **1**, № 2 (1958). ⁴ М. Копита, Н. Уmezawa, Nuovo Cim., **4**, 1461 (1956).

Академик Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧ, С. Б. КОРМЕР, М. В. СИНИЦЫН и А. И. КУРЯПИН

ТЕМПЕРАТУРА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПЛЕКСИГЛАСА СЖАТОГО УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

Сжатие сильной ударной волной является способом получения высоких давлений и высоких температур, недостижимых иными путями.

Ударное сжатие газов приводит к состояниям с высокой температурой, но малой плотностью. Термодинамические свойства таких состояний могут быть полностью рассчитаны теоретически. Поэтому в случае газов основной интерес представляют более сложные вопросы структуры тонкого слоя, в котором в ударной волне совершается переход от начального состояния в конечное состояние, вопросы механизма и времени установления термодинамического равновесия, скорости возбуждения, диссоциации и ионизации. Обзор работ по ударному сжатию газов и ссылки на оригинальную литературу даны в (1).

В случае ударного сжатия жидких и твердых тел достигается плотность, превышающая в несколько раз их начальную плотность и в сотни раз — плотность сжатых газов. Если температура при этом ниже $100\,000^\circ$, то взаимодействие атомов, ионов и электронов в сжатом состоянии не мало по сравнению с энергией их теплового движения. Теоретический расчет давления, энергии и других термодинамических величин такого состояния представляется практически невозможным. Тем более важно экспериментальное исследование вещества, сжатого ударной волной.

Если ограничиться только измерениями скорости волны и скорости движения сжатого вещества, то можно легко найти плотность, давление и энергию вещества, но вычисление температуры (2) представляет большие трудности и вряд ли может быть проделано с приемлемой точностью. Исследование прозрачных тел позволяет непосредственно измерить температуру по яркости свечения вещества, сжатого ударной волной. После сильного сжатия, при котором достигается температура в несколько тысяч градусов, благодаря смещению электронных уровней и возбуждению электронов, вещество, первоначально прозрачное, становится непрозрачным и интенсивно излучает.

Излучение фронта ударной волны наблюдалось через слой еще несжатого прозрачного вещества и регистрировалось скоростными фотохронографами в двух участках спектра: синем ($\lambda = 4020 \text{ \AA}$) и красном ($\lambda = 6000 \text{ \AA}$). Методика измерения подобна примененной И. Ш. Моделем (3).

Определялась температура в полиметилметакрилате $(C_5H_8O_2)_n$ (плексигласе) с начальной плотностью $1,18 \text{ г/см}^3$ в условиях, когда скорость ударной волны составляла $16,5 \text{ км/сек}$. В сжатом состоянии плотность равна $3,15 \text{ г/см}^3$, а давление $2 \cdot 10^{12} \text{ дн/см}^2$.

На основании трех опытов были получены следующие величины: яркостная температура, измеренная по интенсивности излучения в красной об-

* По измерениям А. А. Бакановой.

ласти, $8300 \pm 500^\circ\text{K}$ и цветовая температура, определенная по отношению интенсивностей в красной и синей областях спектра, $11\,000 \pm 1000^\circ\text{K}$.

Принимая энергию плексигласа в начальном состоянии за нуль, находим энергию сжатого плексигласа $E = \frac{1}{2} P (V_0 - V) = 0,53 \cdot 10^{12}$ эрг/г.

Если бы атомы находились в состоянии идеального газа при температуре 8300°K и плотности $3,15 \text{ г/см}^3$, их давление составило бы $\rho NkT = 0,33 \cdot 10^{12}$ дн/см², а тепловая энергия $\frac{3}{2} NkT = 0,16 \cdot 10^{12}$ эрг/г (N — число атомов в 1 г).

В соответствии со взглядами, развитыми Л. Д. Ландау и К. П. Станюковичем ⁽⁴⁾ применительно к продуктам взрыва при детонации, предположим, что в случае сжатого плексигласа большая часть давления есть упругое давление и движения атомов следует рассматривать как колебания. Тогда тепловое давление равно приблизительно $4\rho NkT = 1,3 \cdot 10^{12}$ дн/см².

Тепловая энергия колебаний атомов равна $3 NkT = 0,31 \cdot 10^{12}$ эрг/г. Упругое давление найдем как разность между полным и тепловым, т. е. $0,7 \cdot 10^{12}$ дн/см². Поскольку при этом упругое давление оказывается того же порядка, что и тепловое, приводимые ниже расчеты являются лишь ориентировочными.

Принимая зависимость упругого давления от плотности

$$P_y = a(\rho^3 - \rho_0^3), \quad \text{где } \rho_0 = 1,18 \text{ г/см}^3,$$

найдем упругую энергию

$$E_y = \frac{a(\rho - \rho_0)^2(2\rho_0 + \rho)}{2\rho} = \frac{1 + \alpha - 2\alpha^2}{1 + \alpha + \alpha^2} \frac{P_y}{2\rho}, \quad \text{где } \alpha = \rho_0/\rho.$$

Тогда при $P_y = 0,7 \cdot 10^{12}$ дн/см² получим $a = 0,024 \cdot 10^{12} \text{ см}^8/\text{г}^2 \cdot \text{сек}^2$, $E_y = 0,08 \cdot 10^{12}$ эрг/г.

Упругая часть давления близка к давлению продуктов взрыва тротила, экстраполированному по закону $P_y = a\rho^3$ ⁽⁴⁾ к плотности сжатого плексигласа.

В балансе энергии остается за вычетом тепловой и упругой энергии примерно $0,14 \cdot 10^{12}$ эрг/г. Эта энергия была израсходована на разрыв химических связей. Для сравнения отметим, что превращение $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ в $\text{C}_{\text{тверд}}$, H_2 и H_2O идет почти без изменения энергии; превращение в $\text{C}_{\text{тверд}}$, H_2 и O_2 требует около $0,055 \cdot 10^{12}$ эрг/г; превращение в $\text{C}_{\text{тверд}}$, H и O -атомы требует $0,26 \cdot 10^{12}$ эрг/г, превращение в H , O и C -атомы требует $0,62 \cdot 10^{12}$ эрг/г. Следовательно, в условиях сжатия происходит глубокое разрушение молекулы, но на полный разрыв всех химических связей энергии не хватает.

В сумме тепловая и химическая энергия сжатого плексигласа при 8300°K , равная примерно $0,45 \cdot 10^{12}$ эрг/г, в 3,5 раза больше, чем энергия, вычисленная по теплоемкости плексигласа в нормальных условиях при комнатной температуре $0,365 \text{ кал/г} \cdot \text{гр} = 1,53 \cdot 10^7 \text{ эрг/г} \cdot \text{гр}$.

При плотности около 3 г/см^3 сами понятия отдельных молекул, по-видимому, неприменимы.

В сжатом состоянии расстояние между соседними атомами того же порядка, что и в химическом соединении. Поэтому о диссоциации можно говорить лишь условно, не в смысле раздвижения атомов, а в смысле перехода электронов в возбужденные состояния, соответствующие отталкиванию атомов.

Исследование сжатия прозрачных тел оптическими методами нами продолжается в настоящее время. При измерении температуры по излучению необходимо вводить поправку на отражение света от ударной волны, т. е. от границы между сжатым и несжатым веществом. Об этом говорит наличие заметной разницы между измеренными цветовой и яркостной температурами.

Исследование отражения света, идущего из сжатого вещества по разнице яркостных температур, и непосредственное исследование отражения света независимого источника от ударной волны должно дать весьма интересные сведения о показателе преломления и коэффициенте поглощения света сжатым веществом. В конечном счете проведение таких измерений на различных веществах может привести к выяснению влияния плотности на электронные уровни конденсированных тел.

Пользуемся случаем выразить благодарность Л. В. Альтшулеру, И. Ш. Моделю и Ю. П. Райзеру за постоянный интерес к работе.

Поступило
4 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, Усп. физ. наук, **63**, в. 3, 613 (1957).
² Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, **32**, 1126 (1957). ³ И. Ш. Модел, ЖЭТФ, **32**, 714 (1957). ⁴ Л. Д. Ландау, К. П. Станюкович, ДАН, **46**, № 9, 339 (1945).

А. Л. ПОЛЯКОВА

О ПОГЛОЩЕНИИ ЗВУКА КОНЕЧНОЙ АМПЛИТУДЫ В РЕЛАКСИРУЮЩЕЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 28 IV 1958)

При распространении звука конечной амплитуды в какой-либо среде волна, в начале синусоидальная, по мере распространения искажается и в конце концов принимает пилообразную форму ⁽¹⁾. Как было показано в ряде работ, такая волна поглощается гораздо сильнее, чем волна бесконечно малой амплитуды, и при этом коэффициент поглощения зависит от ее амплитуды.

В настоящей работе исследуется поглощение звуковой волны конечной амплитуды в среде, где возможны внутренние процессы, связанные с переходом энергии поступательного движения молекул на внутренние степени свободы. Эти процессы приводят к релаксации, а следовательно, к дополнительному поглощению звука, частота которого близка к частоте релаксации.

Обычно волна конечной амплитуды описывается решением Римана ⁽¹⁾. Однако это решение неприменимо там, где волна становится пилообразной и возникают разрывы. Для описания такой волны воспользуемся решением, полученным в работе Фэя ⁽²⁾. Колебательная скорость равна

$$u = \frac{2M\omega}{c_0(\gamma + 1)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin n(\omega t - kx)}{\operatorname{sh} n(\alpha_0 + \alpha x)}. \quad (1)$$

Здесь $M = \frac{4\eta_1}{3\rho_0}$; η_1 — коэффициент сдвиговой вязкости; $\alpha = \frac{1}{2} \frac{M\omega^2}{c_0^3}$; α_0 — постоянная, связанная однозначно с числом Рейнольдса; c_0 — скорость звука в равновесии.

Это выражение дает разложение Фурье для пилы в вязкой среде. Оно получено как приближенное решение точных уравнений гидродинамики с вязкостью, причем взято первое приближение по u/c_0 . Метод решения, примененный в работе ⁽²⁾, дает возможность учесть нелинейные эффекты уже в первом приближении. Точка $x = 0$ в (1) соответствует некоторой точке пространства, в которой задана стабилизированная пила, сглаженная влиянием сдвиговой вязкости. С другой стороны, раз выражение (1) получено в первом приближении, то можно полагать, что поглощение такой волны может быть описано релаксационной теорией, развитой для звука бесконечно малых амплитуд.

На основании термодинамики необратимых процессов можно показать, что энергия, диссипированная в необратимом процессе, вызываемом отклонением от равновесия, равна

$$W = \frac{1}{L} \int_{-\infty}^{\infty} \dot{x}^2 dt, \quad (2)$$

где $\xi = \zeta - \zeta_0$; $\zeta = n_2/n$ — относительная концентрация возбужденных частиц; $\zeta_0(\rho)$ — ее равновесное значение; n_2 и n_1 — соответственно число возбужденных и невозбужденных частиц в единице объема; $n = n_1 + n_2$; τ — время релаксации; L — постоянный коэффициент.

Уравнение реакции для определения ξ имеет вид (см., например, (3); изменения температуры не учитываются)

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{\xi}{\tau} - \frac{\partial \zeta_0}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (3)$$

Решение (3) с учетом уравнения непрерывности в линейном приближении равно

$$\xi = \rho_0 e^{-t/\tau} \int_0^t e^{t'/\tau} \frac{\partial \zeta_0}{\partial \rho} \frac{\partial u}{\partial x} dt'. \quad (4)$$

Если масса частиц не меняется при возбуждении (например, возбуждаются вращательные или колебательные степени свободы), то $\zeta_0 = \rho_{20}/\rho$, где ρ_{20} — равновесная плотность возбужденных частиц, и $\partial \zeta_0 / \partial \rho = -\rho_{20}/\rho^2$. Подставляя это выражение и (1) в (4), получим

$$\xi = \frac{2M\omega^2 \rho_{20} \tau}{\rho_0 c_0^2 (1 + \gamma)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \cos n(\omega t - kx) + n^2 \omega \tau \sin n(\omega t - kx)}{[1 + (n\omega \tau)^2] \operatorname{sh} n(\alpha_0 + \alpha x)}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (2) и усредняя по времени, получим среднюю диссипированную энергию

$$W = \frac{1}{2L} \left(\frac{\rho_{20} \cdot 2M\omega^2}{\rho_0 c_0^2 (\gamma + 1)} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2}{[1 + (n\omega \tau)^2] \operatorname{sh}^2 n(\alpha_0 + \alpha x)}. \quad (6)$$

Коэффициент поглощения κ определим как отношение диссипированной энергии к удвоенному потоку энергии (1), который здесь равен pu , где p — переменное давление. Коэффициент L определим, находя W для синусоидальной волны и сравнивая полученный результат с известной формулой Мандельштама и Леонтовича для коэффициента поглощения (4,1). Окончательно:

$$\kappa = \frac{1}{2c_0} \left[\left(\frac{c_{\infty}}{c_0} \right)^2 - 1 \right] \omega^2 \tau \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2}{[1 + (n\omega \tau)^2] \operatorname{sh}^2 n(\alpha_0 + \alpha x)}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\operatorname{sh}^2 n(\alpha_0 + \alpha x)}}. \quad (7)$$

Величину α_0 определим следующим образом. Если на основании (1) написать выражение для переменного давления p (2), то амплитуда первой гармоники p_1 в спектральном разложении волны в точке $x=0$ равна

$$p_1 = \frac{P_0 \gamma}{1 + \gamma} \frac{2M\omega}{c_0^2 \operatorname{sh} \alpha_0}.$$

Введем параметр $R = p_1/\eta_1 \omega$, аналогичный числу Рейнольдса (число Рейнольдса определяется обычно как $p/\eta_1 \omega$, где, в отличие от нашего случая, стоит p — амплитуда всей волны). Тогда видно, что для каждой среды между R и α_0 существует однозначная связь.

На рис. 1 изображена зависимость величины

$$K = \frac{2c_0 \kappa}{[(c_{\infty}/c_0)^2 - 1] \omega} \quad (8)$$

от $\omega\tau$ для CO_2 ($\gamma = 1,3$; $c_0 = 259$ м/сек, релаксационная частота $\omega_p = 2 \cdot 10^5$ гц). Кривая a построена для звука бесконечно малой амплитуды, максимум поглощения на частоте $\omega_p = 1/\tau$. Кривые b и c построены для значений параметра R , равных соответственно 4,3 и 50. При расчетах принято $x = 0$.

Из графика видно, что при увеличении R приблизительно в 10 раз поглощение в максимуме возрастает приблизительно в 1,5 раза. Кроме того, с ростом R максимум поглощения сдвигается в сторону частот, меньших частоты релаксации. Физически такой результат вполне понятен. Нелинейные искажения эквивалентны появлению в спектре волны высших гармоник, на каждую из которых приходится часть переносимой энергии. Вследствие этого, если основная частота звука меньше, чем частота релаксации

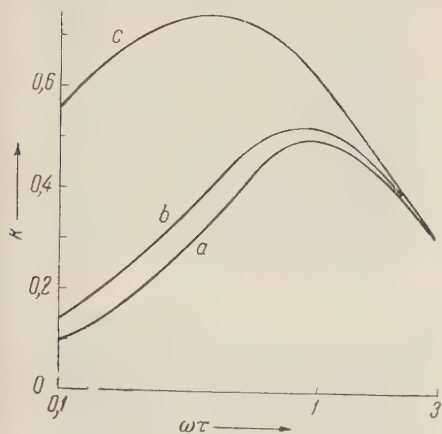


Рис. 1

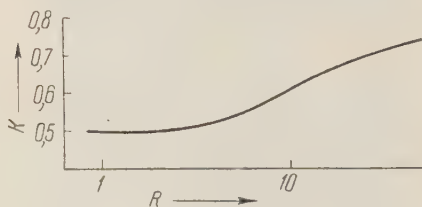


Рис. 2

$\omega < 1/\tau$, то высшие гармоники попадают в область релаксации, что приводит к увеличению поглощения.

На рис. 2 дана зависимость величины K в максимуме от параметра R . Видно, что коэффициент поглощения растет с увеличением R . Это согласуется с увеличением поглощения волн конечной амплитуды вследствие изменения их формы, что отмечалось в ряде работ.

Заметим, что указанный эффект довольно значителен по величине и может быть обнаружен экспериментально. Однако при постановке эксперимента следует выбирать среду, в которой поглощение не очень велико, т. е. число Рейнольдса $\gg 1$. Иначе волна затухнет прежде, чем нелинейные искажения приведут к образованию пилы.

Следует еще отметить, что если оставить неизменным p_1 , то поглощение в некоторой области частот практически не будет зависеть от частоты.

Поступило
24 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1954.
² R. D. Fay, J. Acoust. Soc. Am., 3, № 2, 222 (1931). ³ R. E. Nettleton, Phys. Rev., 106, № 4, 631 (1957). ⁴ Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ЖЭТФ, 7, № 3, 438 (1937).

Г. В. СПИВАК, Э. ИГРАС и И. С. ЖЕЛУДЕВ

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ, ВЫЯВЛЯЕМЫХ ПРИ
ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ**

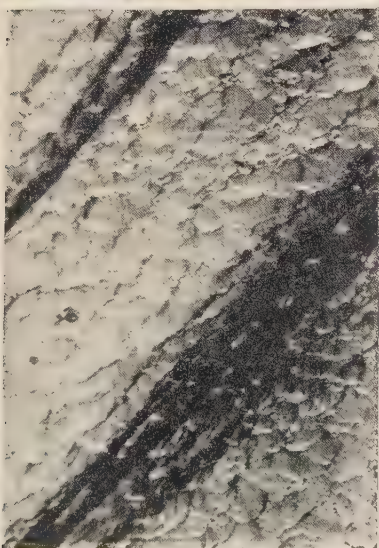
(Представлено академиком А. В. Шубниковым 29 IV 1958)

До настоящего времени исследования доменной структуры сегнетоэлектриков ведутся с помощью обычных поляризационных микроскопов на малых увеличениях (десятки и сотни). Учитывая исключительно важную роль доменов сегнетоэлектриков для понимания их физических свойств и для выяснения самой природы сегнетоэлектрических явлений, представляется перспективным применение электронной микроскопии для уточнения наших представлений о закономерностях ориентации доменов, об особенностях их границ, об их размерах.

Как показали наши исследования, визуализация доменной структуры сегнетоэлектриков возможна с помощью просвечивающего микроскопа при использовании метода отпечатков. Однако отпечатки должны в этом случае передавать тонкую структуру электрического поля. Это оказалось возможным благодаря наличию естественного рельефа на поверхности полидоменного сегнетоэлектрического кристалла, вызываемого механическими натяжениями на границах доменов в силу взаимодействия их электрических диполей. Применение просвечивающего электронного микроскопа с использованием коллодиевых и угольных отпечатков (в некоторых случаях оттененных хромом ⁽¹⁾) позволило нам наблюдать доменную структуру на кристаллах титаната бария и сегнетовой соли при увеличениях до 25 000 раз.

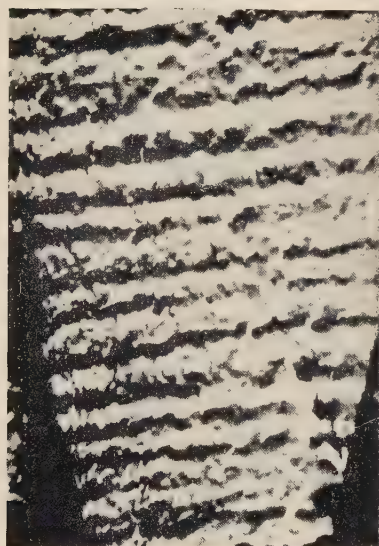
Представляется возможным наблюдать доменную структуру сегнетоэлектриков как на отпечатках, снятых непосредственно с необработанных кристаллов, так и на репликах, снятых с протравленных кристаллов. Следует отметить, что последний метод может быть применен не только для изучения ориентации доменов как таковых, но и для выяснения направления спонтанной поляризации в доменах, так как различные концы диполей доменов химически травятся различно ⁽²⁾.

Кристаллы BaTiO_3 нами протравливались в концентрированной соляной кислоте в течение 5—10 мин. После травления образцы промывались водой, затем спиртом и просушивались. Состояние протравленного кристалла просматривалось в оптическом микроскопе для того, чтобы сопоставить картину доменов до и после травления его поверхности. Затем с объекта снимались коллодиевые или угольные отпечатки. Уголь на BaTiO_3 напылялся в вакууме. Толщина исследованных пленок, определяемая по цвету на стекле (разные оттенки коричневого цвета), составляла 300—500 Å. Пленки отделялись от объекта механическим путем после их упрочнения желатиной или коллодием. Наилучшие результаты получались при неглубоком травлении, что вело к необходимости оттенения отпечатков хромом под углом 15—20°.



а

Рис. 1



б

Рис. 2

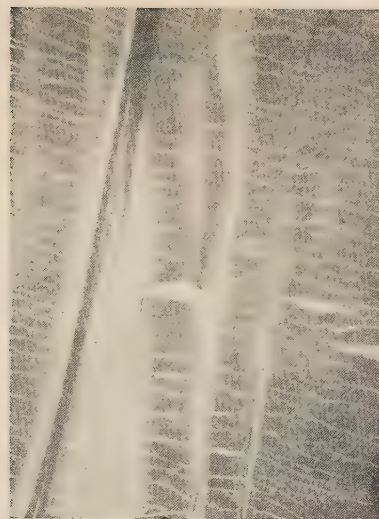
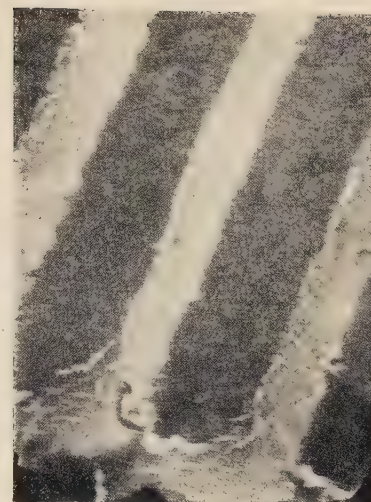


Рис. 3



а

Рис. 4



б

Коллоидные отпечатки получались нанесением на травленный кристалл капли 1% раствора коллодия в амилацетате. Пленка затем утолщалась желатиной. Коллоидные пленки всегда оттенялись хромом. Кроме титаната бария, последним методом снимались отпечатки с сегнетовой соли. Перед снятием отпечатков сегнетова соль травилась водой обычно 0,5 мин. при температуре около 10° .

Доказательством того, что травление действительно выявляет доменную структуру, служит тот факт, что, используя три среза кристалла сегнетовой соли (x -, y -, z -срезы), мы наблюдали доменную структуру только на x -срезах. Известно, что лишь на этих срезах доменная структура наблюдается оптически. Второй проверкой явилось снятие отпечатков с x -среза сегнетовой соли при температуре выше верхней точки Кюри (30°), на которой доменная структура не была обнаружена.

Изучение доменной структуры BaTiO_3 , проведенное оптическими методами (³⁻⁵), показало их довольно сложное строение и привело к выводу о том, что ширина таких соседних областей, в которых направление спонтанной поляризации составляет угол 90° по отношению друг к другу, а вектор спонтанной поляризации лежит в плоскости пластинки (так называемые a -домены), имеет величину порядка 10^{-4} см.

На рис. 1а представлена одна такая область, снятая в электронном микроскопе (BaTiO_3 , травленный HCl 8 мин., коллоидный отпечаток, $8000\times$). На этом рисунке обращают на себя внимание два факта. Первый из них состоит в том, что границы раздела между двумя областями (темные полосы на рисунке) весьма значительны и составляют примерно 10^{-5} см.

Хотя указанная величина границы между a -доменами и соответствует ее теоретическому значению, приводимому в работе Литтл (¹), большая ширина указанных доменных периодов частично может быть объяснена и другими фактами. Такое «расширение» a -доменных границ может быть объяснено, в частности, травлением, значительными механическими натяжениями на границах доменов, блочностью кристаллов сегнетоэлектриков (о чем будет идти речь ниже).

Другим интересным фактом, просматриваемым на рис. 1а, является то, что фигуры травления в пределах одной области имеют между собой промежуточные границы, ориентированные под углом 45° к основным. Наличие этих дополнительных границ, как будет показано ниже, связано с разбиением большой a -области на более мелкие области с антипараллельной ориентацией вектора спонтанной поляризации.

На рис. 1б представлено изображение клиновидной области (снятой с кристалла BaTiO_3 , травленного HCl 5 мин., угольный отпечаток, с увеличением $8000\times$), в которой темным и светлым полосам соответствуют домены, в которых векторы спонтанной поляризации антипараллельны и перпендикулярны плоскости кристалла (так называемые c -домены). Эти домены, ширина которых составляет сотые доли микрона, естественно, не могут быть разрешены обычными оптическими методами.

На рис. 2 представлено изображение x -среза сегнетовой соли (травление H_2O , коллоидный отпечаток при увеличении $8000\times$), доменная структура которой исследовалась оптически рядом авторов (^{6,7}). Характерной особенностью картины этого среза сегнетовой соли является наличие своеобразных каналов в пределах участков, которые отделены друг от друга прямолинейными границами (эти участки при оптических наблюдениях трактуются как отдельные домены). Такая «блочность» доменов сегнетовой соли представляет, с нашей точки зрения, значительный интерес и заслуживает специального рассмотрения.

Перейдем к рассмотрению результатов наблюдения доменной структуры BaTiO_3 по электронномикроскопическим изображениям, полученным с помощью отпечатков, снятых с естественных (непротравленных) граней кристалла. Как уже указывалось выше, естественный рельеф, имеющийся на гранях кристалла, во многих случаях вполне достаточен для получения

весьма качественных отпечатков. Этот естественный рельеф возникает из-за спонтанных деформаций (связанных с электрострикцией) доменов, в результате чего между доменами возникают соответствующие деформациям поверхности. Эти деформации, следуя вдоль границ доменов, могут быть достаточными для электроннооптического отображения доменной структуры без всякого химического травления. Для определения глубины электрострикционных деформаций нами сделаны в электронном микроскопе стереоснимки.

Известно, что спонтанные деформации доменов пропорциональны второй степени спонтанной поляризации. В зависимости от значения спонтанной поляризации, в данном месте кристалла деформации могут быть сильнее или слабее. Исчезновение этих деформаций в точке Кюри, наблюдаемое при помощи оптического металлмикроскопа и на отпечатках, позволяет думать, что нами действительно наблюдается тонкая структура доменов. Ниже точки Кюри оптический контроль в этих местах выявляет типичные домены сегнетоэлектрика. Мы заметили также, что у некоторых кристаллов локальные натяжения настолько сильны, что они являются причиной неупругих деформаций, также идущих вдоль доменов. Эти деформации не исчезают при температуре выше точки Кюри. Часто на одном и том же кристалле BaTiO_3 имеются упругие и неупругие деформации, что, возможно, зависит от количества примесей в разных местах кристалла, ибо электрические свойства сегнетоэлектриков и, следовательно, спонтанные и электрострикционные натяжения во многом определяются локальным распределением примесей.

Типичная картина доменной структуры BaTiO_3 (нетравленный, угольный отпечаток) показана на рис. 3 при увеличении $1000\times$. Интересно здесь наличие правильной серии малых линейных доменов, идущих под углом 45° (указано стрелкой) и места стыков областей с разным направлением вектора поляризации. Этот снимок получен при относительно небольшом увеличении, и наличие в нем достаточно тонких деталей, ускользающих при обычной оптической визуализации, обусловлено особенностями формирования электронномикроскопического изображения (очень большая глубина фокусировки, эффект оттенения, улучшающий контраст, качество угольного отпечатка, точно фиксирующего рельеф, и т. д.). Этот же участок показан на рис. 4а с увеличением в $8000\times$. При таких больших увеличениях мы видим уже детали формы отдельного домена, закругления концов, области стыков между доменами, ориентированными в разных направлениях. При еще больших увеличениях (рис. 4б, увеличение $25\,000\times$) довольно четко просматриваются границы между доменами и некоторые детали структуры отдельных доменов. Оцениваемая по этим снимкам ширина отдельных доменов равна примерно $3\text{--}5\cdot 10^{-6}$ см.

Таким образом, нам удалось обнаружить в пределах областей, принимаемых в оптической микроскопии за отдельные домены, более мелкую доменную структуру. Ширина этих доменов, по крайней мере, на порядок меньше обычно принимаемой.

Наличие такой субдоменной структуры представляется нам интересным для выяснения некоторых свойств сегнетоэлектриков. В частности, представляется возможным объяснить наличием такой мелкой доменной структуры довольно большую величину диэлектрической проницаемости (порядка сотен), определяемую по петлям гистерезиса на ее участке, относящемся к полям насыщения. Можно думать, что на этих участках процесс поляризации связан с переориентацией этих мелких доменов и в особенности тех из них, которые, «застряв» на отдельных нарушениях в кристалле (при наличии достаточно сильных неупругих деформаций на границах доменов, о которых говорилось выше), могут переориентироваться только в очень сильных полях. В том же направлении будет действовать и отмеченная выше «блочная» структура кристалла, поскольку на границах блоков нарушения доменной структуры и ее измельчение могут быть выражены довольно сильно.

В недавно появившейся работе ⁽⁸⁾ приведены электронномикроскопические снимки доменов поликристаллического BaTiO_3 .

В нашей же работе изучались детали структуры домена у монокристаллов BaTiO_3 и сегнетовой соли.

Авторы выражают благодарность В. И. Осокиной и Т. Ф. Филипповой за помощь в работе и В. А. Тимофеевой за предоставление монокристаллов титаната бария.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 IV 1958

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Электронная микроскопия, под ред. А. А. Лебедева, гл. X, § 3 (1954). ² J. A. Hooton, W. J. Merz, Phys. Rev., **98**, 409 (1955). ³ P. W. Forsberg, Phys. Rev., **76**, 1187 (1949). ⁴ W. J. Merz, Phys. Rev., **76**, 1221 (1949); **95**, 690 (1954); E. A. Little, Phys. Rev., **98**, 978 (1955). ⁵ И. С. Желудев, В. Ф. Парвов, Кристаллография, **1**, 482 (1956). ⁶ М. В. Классен-Неклюдова, М. А. Чернышева, А. Л. Штернберг, ДАН, **63**, 527 (1948); М. А. Чернышева, ДАН, **81**, 1065 (1951); **91**, 87 (1953); Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 289 (1957); В. Л. Инденбом, М. А. Чернышева, Кристаллография, **2**, 526 (1957). ⁷ И. С. Желудев, Р. Я. Ситько, Кристаллография, **1**, 589 (1956). ⁸ J. Tenner, F. R. Anderson, J. Appl. Phys., **29**, 755 (1958).

А. С. МОНИН и член-корреспондент АН СССР А. М. ОБУХОВ

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДВИЖЕНИЙ БАРОКЛИННОЙ АТМОСФЕРЫ В ПОЛЕ СИЛЫ КОРИОЛИСА

В гидродинамическом прогнозе погоды применяются упрощенные уравнения динамики атмосферы, получаемые в результате «квазистатического» и «квазигеострофического» приближений⁽¹⁾. Эти уравнения имеют 1-й порядок по времени, в то время как для исходной системы уравнений динамики атмосферы порядок по времени равен 5. Отсюда следует, что в процессе упрощения исходной системы уравнений некоторые решения, а именно решения, отвечающие быстрым волновым процессам, исключаются — «отфильтровываются»*. Чтобы обосновать законность таких упрощений, необходимо выяснить характер быстрых волновых движений и указать механизм «адаптации» полей — каким способом произвольное состояние атмосферы, определяемое 5 независимыми функциями (вектор скорости, давление и температура) за короткое время переходит в квазиравновесное состояние, для которого отдельные поля определенным образом согласованы друг с другом**.

В настоящей заметке на основе решения задачи о малых колебаниях бароклиной атмосферы при достаточно общих предположениях дана классификация основных типов динамических процессов в атмосфере (горизонтальные вихревые движения, гравитационные и акустические волны), причем выясняется фильтрующая роль квазистатического приближения.

Напишем систему уравнений динамики атмосферы в следующей форме:

$$\begin{aligned} \rho \frac{du}{dt} &= -\frac{\partial p}{\partial x} + l\rho v; & \rho \frac{dv}{dt} &= -\frac{\partial p}{\partial y} - l\rho u; & \mu \rho \frac{dw}{dt} &= -\frac{\partial p}{\partial z} - \rho g; \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\left(\frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} + \frac{\partial \rho w}{\partial z}\right); & \frac{dp}{dt} &= c^2 \frac{d\rho}{dt}, \end{aligned} \quad (1)$$

где x, y, z, t — декартовы координаты и время; u, v, w — компоненты скорости; p — давление; ρ — плотность; g — ускорение силы тяжести; $l = 2\omega_z$ — параметр Кориолиса (константа); $c^2 = \kappa p / \rho$ — квадрат адиабатической скорости звука ($\kappa = c_p / c_v$ — отношение теплоемкостей). В третье уравнение динамики введен параметр μ , фактически равный единице. Полагая формально $\mu = 0$, мы получаем систему уравнений в квазистатическом приближении.

Примем за «основное состояние» атмосферы состояние относительного покоя (во вращающейся системе координат), для которого $\bar{u} = \bar{v} = \bar{w} = 0$, $\bar{p} = \bar{p}(z)$ и $\bar{\rho} = \bar{\rho}(z)$ — заданные функции высоты, связанные уравнением

* На это обстоятельство впервые указал Charney⁽²⁾.

** Термин «адаптация» был введен в работе⁽³⁾ при рассмотрении динамических процессов в двумерной модели атмосферы. Аналогичное исследование для трехмерной атмосферы было проведено в работах^(1,4), причем гипотеза «квазистатичности» применялась ad hoc.

статики, и будем рассматривать малые отклонения от этого состояния. Возмущенное состояние атмосферы удобно характеризовать величинами ψ , φ , Π , χ и σ , полагая

$$\bar{\rho} u = -\frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}; \quad \bar{\rho} v = \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y}; \quad \bar{\rho} w = \chi; \quad (2)$$

$$\Pi = p - \bar{p}; \quad \sigma = \rho - \bar{\rho}.$$

Применяя метод линеаризации уравнений динамики атмосферы, т. е. отбрасывая в них квадратичные члены, из (1) можно получить следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -l\varphi; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = l\psi - \Pi; \quad \frac{\partial \Pi}{\partial t} = -c^2 \Delta_1 \varphi - \beta \chi - c^2 \frac{\partial \chi}{\partial z},$$

$$\mu \frac{\partial \chi}{\partial t} = -\left(\frac{\partial \Pi}{\partial z} + g\sigma\right); \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\Delta_1 \varphi - \frac{\partial \chi}{\partial z}, \quad (3)$$

где $\Delta_1 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$; $\beta = (\kappa - 1)g + dc^2/dz$. Заметим, что $\beta = \kappa R (\gamma_a - \gamma)$ является основной характеристикой стратификации атмосферы ($\gamma_a = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{g}{R}$, $\gamma = -\frac{\partial T}{\partial z}$). Система (3) имеет 5-й порядок по времени, так же как и исходная система (1), и приближенно описывает эволюцию возмущений по времени*. Граничные условия по координате z можно задать в следующей форме:

$$\chi = 0 \quad \text{при } z = 0; \quad (4)$$

$$\chi \rightarrow 0 \quad \text{при } z \rightarrow 0 \quad (5)$$

(условия обращения в нуль вертикальной компоненты скорости на нижней границе и потока массы на бесконечности).

При решении задачи Коши необходимо задать 5 начальных условий при $t = 0$:

$$\psi = \psi_0(x, y, z); \quad \varphi = \varphi_0(x, y, z); \quad \chi = \chi_0(x, y, z);$$

$$\Pi = \Pi_0(x, y, z); \quad \sigma = \sigma_0(x, y, z). \quad (6)$$

Система (3) допускает семейство стационарных решений, зависящее от одной произвольной функции координат $\psi_s(x, y, z)$. Для каждого стационарного решения выполняются соотношения:

$$\Pi_s = l\psi_s; \quad \sigma_s = -\frac{l}{g} \frac{\partial \psi_s}{\partial z}; \quad \varphi_s \equiv 0; \quad \chi \equiv 0. \quad (7)$$

Таким образом, стационарные решения являются горизонтальными и бездивергентными**. Для них справедливы формулы геострофического ветра и уравнение статики:

$$u_s = -\frac{1}{l\rho} \frac{\partial \Pi_s}{\partial y}; \quad v_s = \frac{1}{l\rho} \frac{\partial \Pi_s}{\partial x}; \quad \frac{\partial \Pi_s}{\partial z} = -g\sigma_s. \quad (8)$$

Для системы (3) существует инвариант — функция, выражающаяся линейно через исходные характеристики поля:

$$\tilde{\Omega} = \Delta_1 \psi - l \left[\sigma - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\Pi - c^2 \sigma}{\beta} \right) \right]. \quad (9)$$

* Заметим, что величины, являющиеся в линейной теории стационарными, в действительности представляют собой квазистационарные характеристики, т. е. такие, изменения которых во времени определяются квадратичными членами исходных уравнений. В теории прогноза погоды они играют основную роль.

** Заметим, что решение уравнений (3) при начальных условиях (6) будет стационарным только в том случае, если

$$\varphi_0 = 0, \quad \Pi_0 = l\psi_0, \quad \chi = 0, \quad \sigma_0 = -\frac{l}{g} \frac{\partial \psi_0}{\partial z}.$$

Легко проверить, что в силу уравнений (3), $\partial\tilde{\Omega}/\partial t = 0$. Найденный нами вариант для трехмерного случая является обобщением понятия потенциального вихря, введенного в работе (3). Легко проверить также с помощью (3) и (4) инвариантность величины S^* , определенной в плоскости $z = 0$:

$$S^* = \Pi^* - c^2 \sigma^*, \quad (10)$$

где звездочкой обозначены значения при $z = 0$. Заметим, что величины $\tilde{\Omega}$ и S^* не содержат параметра μ и, следовательно, сохраняют свою инвариантность и при переходе к квазистатическому приближению ($\mu \rightarrow 0$) *.

Будем называть возмущениями волнового типа такие состояния, для которых $\tilde{\Omega} = 0$ при дополнительном условии на границе $S^* = 0$.

В качестве основных характеристик возмущений волнового типа удобно рассматривать величины φ и χ , которые удовлетворяют системе 4-го порядка:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} &= c^2 \Delta_1 \varphi - l^2 \varphi + \beta \chi + c^2 \frac{\partial \chi}{\partial z}; \\ \mu \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\beta \chi + c^2 \frac{\partial \chi}{\partial z} + c^2 \Delta_1 \varphi \right) + g \left(\frac{\partial \chi}{\partial z} + \Delta_1 \varphi \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Легко видеть, что при $\mu = 0$ (гипотеза квазистатичности) порядок системы сразу понижается на 2 и соответственно уменьшается число независимых характеристик поля. Система (11) решается при граничных условиях (4), (5) и при начальном условии $\varphi = \varphi_0$; $\partial \varphi / \partial t = l \psi_0 - \Pi_0$; $\chi = \chi_0$; $\mu \partial \chi / \partial t = -(\partial \Pi_0 / \partial z + g \sigma_0)$ (при $t = 0$). Волновые решения обладают тем свойством, что они рассеиваются, «не оставляя следа», т. е., если в начальный момент характеристики волнового поля отличны от нуля в некоторой конечной области, то при $t \rightarrow \infty$ они будут стремиться к нулю.

Предположим теперь, что начальные характеристики поля ψ_0 , φ_0 , Π_0 , χ_0 , σ_0 удовлетворяют условиям (7) всюду, за исключением некоторой конечной области, где эти условия нарушаются, и отдельные характеристики поля задаются независимо друг от друга. Начальное поле можно представить в виде суммы стационарной и волновой компонент. С течением времени волновое возмущение рассеивается, и в любой конечной области характеристики поля приближаются к стационарному типу, отвечающему функции тока ψ_s и давлению $\Pi_s = l \psi_s$. В этом заключается процесс адаптации полей в атмосфере.

Для определения функции ψ_s , отвечающей конечному состоянию, можно воспользоваться равенством $\tilde{\Omega}$ для начального и конечного состояний, что приводит при учете (7) к уравнению эллиптического типа

$$\begin{aligned} \Delta_1 \psi_s + l^2 \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{g} \right) \psi_s + \frac{c^2}{\beta g} \frac{\partial \psi_s}{\partial z} \right] &= \\ = \Delta \psi_0 - l \left[\sigma_0 - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\Pi_0 - c^2 \sigma_0}{\beta} \right) \right], \end{aligned} \quad (12)$$

решаемого при граничном условии (инвариантность S^*)

$$\psi_s + \frac{c^2}{g} \frac{\partial \psi_s}{\partial z} = \frac{1}{l} (\Pi_0 - c^2 \sigma_0) \quad \text{при } z = 0. \quad (13)$$

Дифференциальный оператор в левой части (12) встречается в теории изменения барического поля в бароклинической атмосфере (1, 4).

Оценка характерного времени для процесса адаптации требует более детального анализа волновых возмущений в атмосфере. Система (11) решается методом разделения переменных, причем для случая изотермиче-

* Соответствующие инварианты в квазистатическом приближении были найдены А. С. Мониним (4).

ской атмосферы ($c^2 = \text{const}$, $\beta^2 = \text{const}$) решение получается как суперпозиция частных решений вида $\exp \left[-\frac{\beta + g}{2c^2} z + i(k_1 x + k_2 y + m z - \omega t) \right]$. Частота ω определяется для каждой тройки волновых чисел (k_1 , k_2 , m) из характеристического уравнения четвертого порядка, причем для ω^2 получаются два значения, отвечающие двум типам волн:

$$\omega_a^2, \omega_g^2 = \frac{c^2}{2} \left[k^2 + \frac{l^2}{c^2} + \frac{m^2}{\mu} + \frac{1}{\mu} \left(\frac{\beta + g}{2c^2} \right)^2 \right] \times \\ \times \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4g\beta}{\mu c^4} \frac{k^2 + \left[m^2 + \left(\frac{\beta + g}{2c^2} \right)^2 \right] \frac{c^2 l^2}{g\beta}}{\left[k^2 + \frac{l^2}{c^2} + \frac{m^2}{\mu} + \frac{1}{\mu} \left(\frac{\beta + g}{2c^2} \right)^2 \right]^2} \right] \right\}.$$

Знаку плюс отвечает ветвь ω_a^2 , знаку минус ω_g^2 . Естественно назвать волны с большими частотами (скоростью распространения) ω_a акустическими волнами, а более медленные колебания с частотами ω_g гравитационными волнами*.

Кроме решений с $m \neq 0$, которые естественно назвать **внутренними волнами**, существуют особые решения при $m = 0$, для которых $\chi \equiv 0$, $\varphi \neq 0$, со спектром частот $\omega^2 = k^2 c^2 + l^2$. Эти волны можно назвать **двумерными**, они примыкают к акустической ветви колебаний атмосферы.

При предельном переходе $\mu \rightarrow 0$ (квазистатистическое приближение) внутренние акустические волны исчезают (частоты уходят на бесконечность), а частоты гравитационных волн несколько повышаются, однако это изменение спектра несущественно для крупномасштабных возмущений (горизонтальный масштаб много больше высоты однородной атмосферы). Таким образом, квазистатистическое приближение является средством для фильтрации внутренних акустических волн.

Процесс адаптации атмосферы к квазистатистическому состоянию происходит за период порядка времени прохождения звуковой волной основной толщи атмосферы**, что составляет несколько минут. После достижения статического равновесия продолжается процесс адаптации атмосферы к состоянию геострофического равновесия, причем в среднем по толщине атмосферы такое состояние устанавливается после рассеяния двумерных волн, а несколько позже, после рассеяния более медленных внутренних гравитационных волн, геострофическое равновесие устанавливается на всех высотах. Второй этап процесса адаптации может быть исследован с помощью приближенных «квазистатистических» уравнений, что сделано в работе А. С. Мони́на (4).

Поступило
30 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. К и б е л ь, Введение в гидродинамические методы краткосрочного прогноза погоды, М., 1957. ² J. G. C h a r n e y, Geophys. Publ., 17, № 2 (1948). ³ А. М. О б у х о в, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., № 4 (1949). ⁴ А. С. М о н и н, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 4 (1958). ⁵ Л. П р а н д т л ь, Гидроаэромеханика, ИЛ, 1949.

* Колебания акустического типа в основном зависят от сжимаемости среды (c^2) и в меньшей степени от архимедовых сил (β). Для колебаний гравитационного типа основным фактором является стратификация, однако сжимаемость среды также оказывает влияние. Для случая $l = 0$ при $\kappa \rightarrow \infty$, что соответствует несжимаемой расслоенной среде, для частот ω_g^2 в пределе получается известная формула (5)

$$\omega_g^2 = \frac{g}{H} \frac{k^2}{k^2 + m^2 + 1/4 H^2} \left(H = \frac{\rho_0}{g\rho_0} \right).$$

** За 1 мин. звуковая волна проходит слой толщиной в 20 км.

Г. В. РОЗЕНБЕРГ и И. М. МИХАЙЛИН

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ЭЛЛИПТИЧНОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ РАССЕЯННОГО СВЕТА

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 8 III 1958)

1. Степень эллиптичности поляризации рассеянного света, насколько нам известно, до сих пор ни теоретически, ни экспериментально не исследовалась. Вместе с тем измерения этой величины позволяют увеличить объем информации о свойствах рассеивающей среды, кроме того, учет степени эллиптичности необходим в задачах о многократном рассеянии света. Целью настоящей работы было получение предварительных сведений о степени эллиптичности света, рассеиваемого приземными слоями земной атмосферы, и характере ее зависимости от угла рассеяния.

2. Поляриметр представлял собой теодолит, в фокальной плоскости объектива которого помещалась круглая диафрагма с угловым диаметром 6° . Позади диафрагмы последовательно располагались две поворотные оправы с четверть-волновой пластинкой (угол поворота относительно вертикали ψ) и призмой Воластона, разводящей пучки на 6° (угол поворота относительно вертикали χ). Перед окуляром, дававшим изображение диафрагмы, находился поляроид (угол поворота относительно вертикали γ) и широкополосный светофильтр СЗС-16 толщиной 5 мм.

Непосредственно определялись углы γ , при которых достигалось выравнивание яркостей обоих находившихся в поле зрения фотометрических полей при заданных значениях ψ и χ : γ_+ при $\psi = +45^\circ$, $\chi = 0^\circ$; γ_- при $\psi = -45^\circ$, $\chi = 0^\circ$.

Степень эллиптичности q света, попадающего в прибор, находилась при помощи вытекающего из теории действия прибора соотношения

$$q = \frac{1}{2}(\cos 2\gamma_+ - \cos 2\gamma_-). \quad (1)$$

Выбирая другие значения ψ и χ , можно было определить степень поляризации света p и угол наклона плоскости преимущественной поляризации ϕ_0 относительно вертикали.

3. Измерения производились в безлунные ночи во второй половине сентября 1957 г. в предгорьях Северного Кавказа. В довольно узкой обрамленной холмами долине ручья располагался прожектор (диаметр отражателя 150 см, мощность 11,5 кВт), дававший горизонтальный световой пучок, направленный вдоль долины. Снаружи прожектор был закрыт глухой маской с круглым отверстием диаметром 40 см, открывавшим верхнюю правую часть зеркала. На расстоянии 1 м от прожектора находился поляроид диаметром 40 см, врезанный в экран из черной материи. Далее, на расстоянии 8 м по лучу, помещался второй экран из черной материи размером 5×5 м, имевший отверстие того же диаметра и служивший диафрагмой, достаточно резко ограничивавшей поперечное сечение светового пучка. На расстоянии 12 м от экрана и 2 м от светового пучка находился поляриметр, причем пучок рассматривался под углом, близким к горизонту, на фоне холмов, яркость которых была пренебрежимо мала. В период измерений господствовала влажная пасмурная погода с высокой прозрачностью атмосферы и иногда слабыми радиационными туманами в ночное время.

Вследствие относительной чистоты воздуха рассеянный свет оказался сравнительно слабым, и визуальные измерения требовали большого времени (получение одной кривой зависимости q от угла рассеяния θ занимало

около 4 час.) и не отличались высокой точностью (погрешность измерения q составляла $\pm 0,03$).

4. Из теоретических соображений следует (¹), что если облучающий пучок линейно поляризован в плоскости, составляющей угол ξ с плоскостью рассеяния, то эллиптичность поляризации рассеянного света будет наблю-

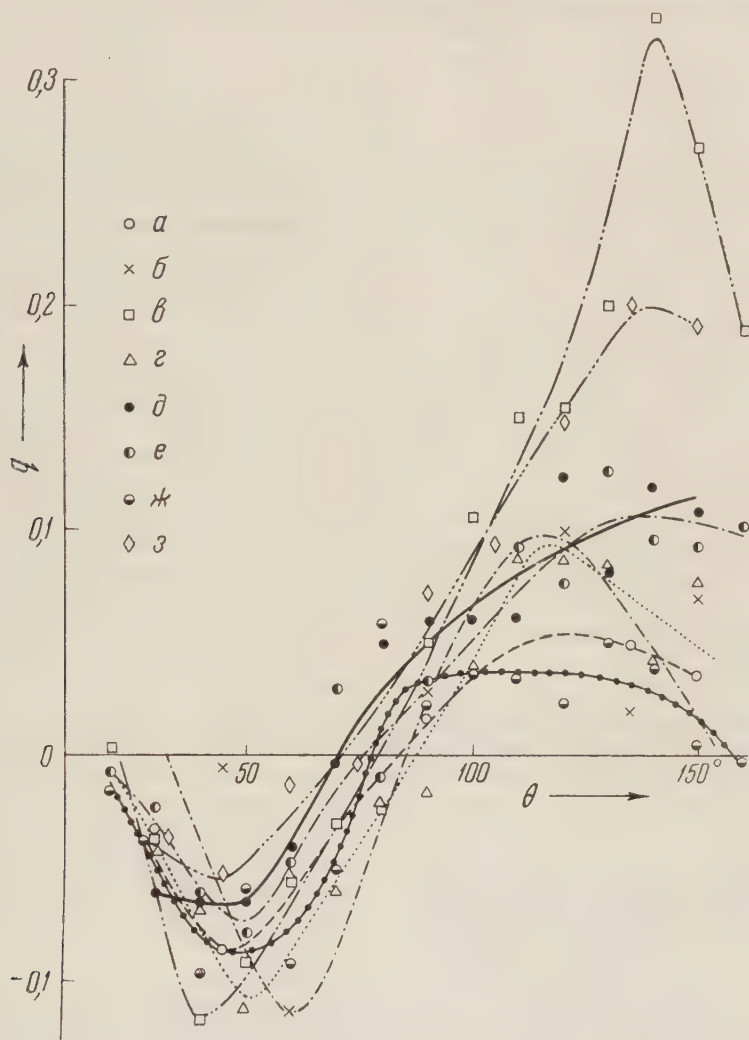


Рис. 1. а — 18—19 IX; б — 19—20 IX; в — 23—24 IX; з — 25—26 IX; д — 27—28 IX (без тумана) $p_{\perp} = 0,75$, $\psi_{0\perp} = -23^\circ$; е — 29—30 IX, $p_{\perp} = 0,68$, $\psi_{0\perp} = -15^\circ$; ж — 30 IX — 1 X, $p_{\perp} = 0,72$, $\psi_{0\perp} = -8^\circ$; з — 1 — 2 X, $p_{\perp} = 0,76$, $\psi_{0\perp} = -14^\circ$

даться только в результате рассеяния на аэрозоле и будет максимальной при $\xi = \pm 45^\circ$, причем должно выполняться соотношение $q_{\xi = +45^\circ} = -q_{\xi = -45^\circ}$.

На рис. 1 собраны измеренные зависимости $q(\theta)$ при $\xi = +45^\circ$ для всех случаев отсутствия резко выраженной дымки. Несмотря на заметный разброс кривых, обусловленный, очевидно, различием атмосферных условий, видно, что: а) степень эллиптичности имеет отчетливую зависимость от θ , грубо приближенно соответствующую $\sim \cos 3\theta$; б) в экстремумах $q \approx 0,1$, т. е. отнюдь не мало.

На рис. 2 показаны зависимости $q(\theta)$ для двух случаев с более или менее сильным туманом. Отчетливо выражены область радуги ($\theta = 130-140^\circ$), в которой $q \approx 0,5$, и изменение знака q в области $\theta \approx 40-90^\circ$. Область радуги

выделяется иногда и при отсутствии явно выраженного тумана (см. рис. 1), что свидетельствует о присутствии в атмосфере крупнокапельной фракции аэрозоля.

На рис. 3 показаны зависимости $q(\theta)$, полученные в течение одной ночи при $\xi = +45^\circ$ и $\xi = -45^\circ$. Некоторое отклонение от зеркальности явно обусловлено изменением атмосферных условий в течение ночи.

Измерения степени поляризации p при $\theta = 90^\circ$ показали, что за исключением случая сильного тумана, когда $p = 0,44$, величина p колебалась в пределах $0,68-0,76$, причем плоскость поляризации была наклонена относительно вертикали на угол от 8 до 27° против часовой стрелки.

5. Факт обнаружения эллиптичности поляризации рассеянного света не представляет собой ничего неожиданного с теоретической точки зрения

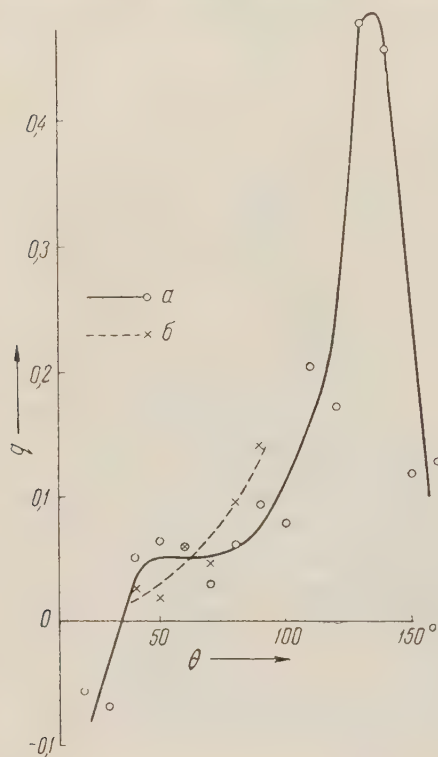


Рис. 2. а — 27—28 IX, сильный туман с радугой, $p_{\perp} = 0,44$, $\psi_{0\perp} = -21^\circ$; б — 28—29 IX, небольшой туман, перешедший в дождь, $p_{\perp} = 0,73$, $\psi_{0\perp} = -27^\circ$

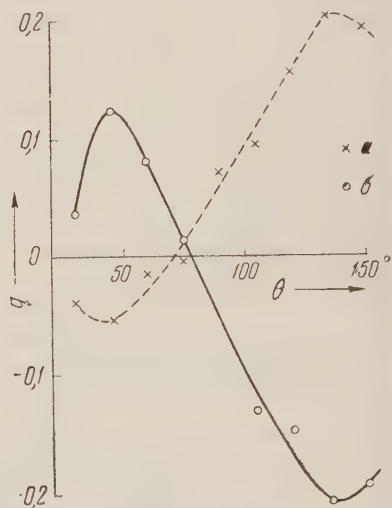


Рис. 3. Ночь 1—2 X. а — $\xi = +45^\circ$, б — $\xi = -45^\circ$, $p_{\perp} = 0,76$, $\psi_{0\perp} = -14^\circ$

(1). Однако установление того обстоятельства, что q достаточно велико, выяснение условий, необходимых для измерения q , и нахождение характера зависимости $q(\theta)$ представляются существенными с точки зрения дальнейших исследований в области рассеяния света, особенно коллоидами и аэрозолями. Весьма важна, в частности, возможность получения сведений, относящихся отдельно к нерелеевской компоненте рассеянного света, поскольку для релеевской компоненты $q = 0$. Надо полагать, что изучение угловой и спектральной зависимости q позволит существенно расширить объем информации о рассеивающей среде и поможет существенно продвинуть развитие экспериментальных методов решения обратной задачи теории рассеяния, т. е. оптических методов определения структуры и свойств рассеивающей среды.

Поступило
2 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Г. В. Розенберг, Усп. физ. наук, **56**, в. 1, 77 (1955).

З. Н. ФАЛЕЕВА

ИЗМЕНЕНИЕ КАРТИНЫ ПЕРИФЕРИЧЕСКОЙ КРОВИ МЫШЕЙ ПРИ ОБЩЕМ ОБЛУЧЕНИИ С ЭКРАНИРОВАНИЕМ СЕЛЕЗЕНКИ И ПРИ ЛОКАЛЬНОМ ОБЛУЧЕНИИ СЕЛЕЗЕНКИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 22 IV 1958)

Кроветворные органы весьма радиочувствительны ⁽¹⁾. Тем не менее, удельное значение органов системы крови в развитии и изжитии лучевого поражения изучено недостаточно ⁽²⁾. В частности, довольно противоречивые результаты получены при исследовании роли селезенки в общем лучевом синдроме. В одних опытах выживаемость облученных животных повышалась при имплантации им здоровых селезенок ⁽³⁻⁵⁾ или введении им гомогенатов ^(6,7) от нормальных животных. В других опытах при введении целых селезенок ⁽⁸⁾, их частей ^(8,9) или гомогенатов ⁽¹⁰⁾ не были получены положительные результаты. Повышение выживаемости облученных животных при экранировании селезенки отмечено во многих работах ^(3,5,8,11-13). Сохранение связи с необлученной селезенкой значительно повышает устойчивость облученного организма к инфекциям ⁽¹⁴⁾ и способность его крови к образованию антител ^(15,16). В данной работе мы пытались проследить, оказывает ли экранирование селезенки защитное действие и как оно отражается на картине периферической крови. Опыты ставились на взрослых белых мышах весом 18—20 г, у которых изучалось изменение периферической крови: 1) при общем однократном воздействии рентгеновскими лучами в дозе 700 г с экранированием свинцом толщиной в 3 мм на хирургически выведенную селезенку и 2) при локальном облучении такой же дозой радиации выведенной наружу селезенки. Условия облучения были следующие: напряжение 180 кв, ток 10 ма, фильтр 0,5 мм Cu + 0,75 мм Al, фокусное расстояние 20 см, мощность дозы 72 — 76 г/мин. Наблюдения велись в течение месяца после воздействия рентгеновской радиацией. На каждый срок исследования было использовано не менее 4 животных.

Изменения, наступавшие в крови у подопытных животных, сопоставлялись с таковыми у животных, подвергнутых общему воздействию рентгеновских лучей (700 г), и с картиной периферической крови у нормальных мышей.

Кровь для исследования бралась из хвоста через 4 часа, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25 и 30 суток после облучения, и из нее приготавливались мазки для дифференциального подсчета лейкоцитов ⁽¹⁷⁾.

Экспериментальные данные по изменению количества лейкоцитов при экранировании селезенки представлены сглаженными по трем точкам.

Результаты наблюдений за изменением количества лейкоцитов и эритроцитов при облучении селезенки, а также наблюдений за изменением количества эритроцитов при экранировании ее, выравнены по параболе второго порядка ($x = a + bt + ct^2$) способом наименьших квадратов.

У животных с экранированной селезенкой (рис. 1) через 4 часа после облучения количество лейкоцитов убывало до 7,5 тыс. В последующие сроки оно продолжало неуклонно уменьшаться и через 3—5 суток достигало минимума (1,3—1,4 тыс. клеток в 1 мм³ крови). Начиная с 7—10-х суток наблюдалось постепенное восстановление нормального количества белых

кровяных клеток, которое на 20 сутки в среднем даже превышало норму. Эту разницу нельзя считать достоверной (табл. 1).

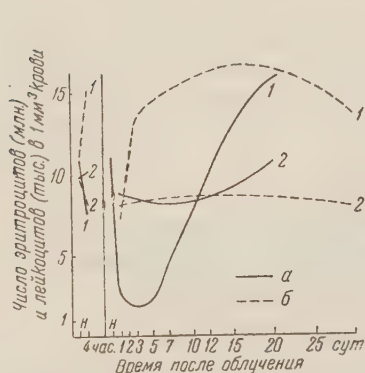


Рис. 1. Количество форменных элементов в 1 мм³ крови в разные сроки после общего облучения 700 г с экранированием селезенки (а) и после ее локального облучения той же дозой (б). 1 — лейкоциты, 2 — эритроциты. Н — норма

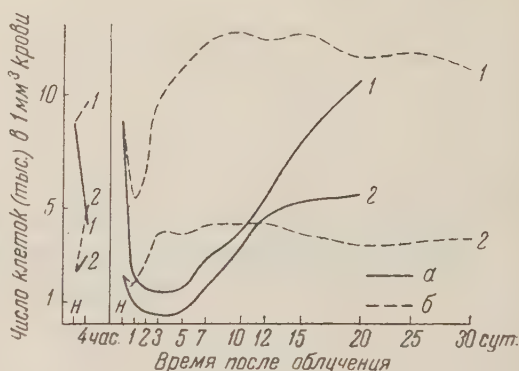


Рис. 2. Изменение состава белой крови в разные сроки после общего облучения 700 г с экранированием селезенки (а) и после ее локального облучения той же дозой (б). 1 — лимфоциты, 2 — нейтрофилы. Н — норма

Колебания общего числа лейкоцитов в ранние сроки наблюдений определялись в основном изменением количества лимфоцитов (рис. 2). Количество нейтрофилов в отличие от лимфоцитов через 4 часа после облучения возрастало. Уменьшение их числа, отмеченное на 1-е сутки после воздействия, продолжалось до 5-х суток.

Таблица 1

Число лейкоцитов (в тыс.) в 1 мм³ крови

	<i>n</i>	<i>M</i>	<i>m (M)</i>	<i>t</i>
20 суток после облуч. при экранировании селезенки	4	18,312	5,350	1,4
Норма	25	10,912	0,580	

Примерно с 7-х суток начиналось одновременное восстановление количества обеих клеточных форм белой крови. Однако у гранулоцитов оно происходило гораздо интенсивнее, чем у агранулоцитов, и уже на 10 суток достигался уровень, несколько превышающий норму. В последующие сроки наблюдений количество нейтрофилов всегда было, по-видимому, выше, чем у необлученных животных. При экранировании селезенки никогда не наблюдалось столь резкого снижения количества лейкоцитов, как при тотальном облучении 700 г (табл. 2).

Для сравнения длительности периода лейкопении у животных с экранированной селезенкой и животных при общем облучении в этой же дозе был использован в качестве косвенного показателя уровень лейкоцитов на определенный срок после облучения, когда в одной из серий начинался репарационный процесс (7 суток). У тотально облученных животных восстановительные процессы клеток белой крови отмечались лишь с 15 суток (17), а при экранировании селезенки они прослеживались с 7—10 суток. Соответственно этому обнаружили и различия (табл. 3).

Из табл. 4 видно, что экранирование селезенки не повлияло заметно на интенсивность прироста числа лейкоцитов в период восстановления, хотя период восстановления в этих двух случаях заметно различался.

При локальном облучении селезенки (рис. 1) не было обнаружено прогрессирующего уменьшения количества лейкоцитов. Через 4 часа после облучения отмечалось некоторое увеличение числа белых кровяных клеток, которое, однако, оказалось мало реальным (табл. 5).

Через 1 сутки после воздействия следовало уменьшение их количества ниже нормы (табл. 5). Различие между 1-ми сутками после воздействия и контролем вполне достоверно (табл. 5). Отмеченное снижение носило сравнительно кратковременный характер, и ко 2 суткам после облучения число лейкоцитов полностью восстанавливалось до уровня, свойственного нормальному животным. В течение последующих 14 дней отмечался систематический лейкоцитоз. Как видно из табл. 5, $t = 3,2$ указывает на достоверность этого явления. В дальнейшем отмечалось постепенное уменьшение количества лейкоцитов, но к 30 суткам после облучения оно еще несколько превышало норму.

Таблица 2

Число лейкоцитов (в тыс.) в 1 мм³ крови в период лейкопении

	<i>n</i>	<i>M</i>	<i>m (M)</i>	σ	<i>t</i>
Экранирование селезенки	16	1,953	0,245	0,973	5,58
Тотальное облучение	40	0,512	0,081	0,516	

Увеличение числа лейкоцитов в первые 4 часа после облучения происходило в основном за счет нейтрофилов (рис. 2), а наблюдавшееся затем уменьшение числа белых кровяных клеток было обусловлено уменьшением количества грануло- и агранулоцитов. Восстановление нормального количества лейкоцитов и его превышение в последующие сроки определялось нарастанием количества тех и других форменных элементов белой крови.

Таблица 3

Число лейкоцитов (в тыс.) в 1 мм³ крови на 7 сутки после облучения 700 г

	<i>n</i>	<i>M</i>	<i>m (M)</i>	<i>t</i>
Экранирование селезенки	4	3,87	1,97	1,89
Тотальное облучение	4	0,13	0,05	

Изменения числа эритроцитов в течение 30 дней после облучения не выходили за пределы нормы.

Помимо колебаний количества форменных элементов, происходили существенные цитологические изменения в клетках белой крови, развивающиеся и при общем облучении (17).

Таблица 4

Интенсивность нарастания числа лейкоцитов в сутки в период восстановления после облучения 700 г

	Сутки после облучения	Прирост лейкоцитов в сутки	Среднее *
Экранирование селезенки	5—7	1331	914
	7—10	902	
	10—12	1212	
	12—15	995	
	15—20	585	
Тотальное облучение	12—15	1340	806
	15—21	533	

В специально поставленных опытах исследовалась выживаемость мышей в течение месяца после облучения. При общем облучении с экранированием селезенки, как и при облучении интактных мышей, выжило 4,3% животных (из 23 мышей), при средней продолжительности жизни погибших животных в 5,45 дня. При облучении одной выведенной селезенки с экранированием всего остального тела выжило 39,68% (из 63 мышей), при средней продолжительности жизни погибших животных в 8,39 дня. Доказательством того, что это не связано с хирургической травмой, явились опыты с облучением области селезенки, — в них выживаемость составила 45% (из 20 мышей) при средней продолжительности жизни в 15,27 дня.

Эти данные несколько отличаются от результатов опытов ряда других авторов, отметивших значительную выживаемость при экранировании селезенки (5). Однако, как показано исследованиями Каплан и Пауля (11),

* Среднесуточный прирост числа лейкоцитов в период восстановления.

при дозе 550 г мыши линии А вовсе не гибли, в то время как при работе с линией С₅₇ черные при той же дозе погибло 23% мышей.

Гибель животных в одних случаях и отсутствие таковой в других может быть объяснена различным значением (наследственно закрепленным) селезенки у мышей разных линий.

Наши данные о высокой смертности животных с локально облученной

селезенкой согласуются с представлениями, развиваемыми рядом авторов⁽³⁾ о большой значимости повреждения кроветворных органов в летальном эффекте от облучения. В одних случаях он сопровождается резкой лейкопенией, а в других случаях, видимо, может протекать на фоне хронического лейкоцитоза⁽¹⁸⁾.

Таким образом, в наших исследованиях показаны различия в ре-

акции периферической крови при облучении животных с экранированной и локально облученной селезенкой. В первом случае имеет место относительно длительная лейкопения, сменяющаяся восстановлением, а во втором случае возникает хронический лейкоцитоз после крайне непродолжительной лейкопении. Экранирование селезенки не предотвращает общего развития специфической реакции крови на общее облучение, однако процессы репарации в этом случае начинаются раньше и протекают несколько энергичнее, чем у totally облученных животных с незащищенной селезенкой.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность проф. М. В. Игнатьеву и А. В. Пугачевой за ценные советы при математической обработке материалов опыта.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
18 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. J. Schlumberger, J. J. Vazquez, Am. J. Pathol., **30**, 6, 1013 (1954).
- ² А. П. Егоров, В. В. Бочкарев, Кроветворение и ионизирующая радиация, 1955.
- ³ D. W. H. Barnes, J. F. Loutit, Proc. Roy. Soc. Med., **46**, 4, 251 (1953). ⁴ L. O. Jacobson, Am. J. Roentgenol., **72**, 4, 543 (1954). ⁵ Н. И. Шапиро, Н. И. Нурдин, М. А. Волкович, Е. Н. Колодий, Сборн. работ по радиобиол., Изд. АН СССР, 1955. ⁶ W. W. Smith, W. Anderson, G. Ashwell, Am. J. Physiol., **178**, 3, 471 (1954). ⁷ W. W. Smith, R. Q. Marston, H. J. Ruth, J. Cornfield, Am. J. Physiol., **178** (2), 202 (1954). ⁸ M. Mandart, G. Lambert, J. Maisin, C. R. Soc. Biol., **146**, 15—16, 1307 (1952). ⁹ G. Rudali, F. Patti, P. Bonet-Maury, C. R. Soc. Biol., **148**, 3—4, 212 (1954). ¹⁰ T. J. Haley, J. Heglin, E. F. McCulloh, Nucl. Sci. Abstr., **9** (9), 390 (1955). ¹¹ H. S. Kaplan, J. Pauli, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **79**, 4, 670 (1952). ¹² L. O. Jacobson, E. K. Simmons et al., Radiology, **58**, 5, 796 (1952). ¹³ H. Langendorf, R. Koch, H. Sauer, Strahlentherapie, **93** (2), 274 (1954). ¹⁴ J. L. Shechmeister, W. H. Paris, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **89**, 228 (1955). ¹⁵ L. O. Jacobson, M. J. Robson, E. K. Marks, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **75** (1), 145 (1950). ¹⁶ L. O. Jacobson, M. J. Robson, J. Lab. and Clin. Med., **39** (2), 169 (1952). ¹⁷ З. Н. Фалеева, ДАН, **111**, № 5, 1007 (1956). ¹⁸ H. Simonnet, G. Demaux, T. Kahn, C. R. Soc. Biol., **149**, 11—12, 1183 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Д. И. ШИЛЬКРУТ

К ТЕОРИИ РАЗВИТИЯ РЕАЛЬНЫХ МИКРОТРЕЩИН В ТВЕРДЫХ
ТЕЛАХ В ПРОЦЕССАХ ДЕФОРМАЦИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 IV 1958)

1. Реальные микротрещины (поверхностные и внутренние) в твердых телах, как показано П. А. Ребиндером ⁽²⁾, а затем Я. И. Френкелем ⁽³⁾, имеют, в отличие от представлений Гриффитца ⁽¹⁾, заостренные концы, у которых радиус кривизны контура микротрещин равен нулю. Поэтому ширина реальных микротрещин есть величина переменная, изменяющаяся от максимального значения в наиболее развитой части до нулевого значения в концевых точках; это приводит к изменению поверхностного натяжения вдоль границ микротрещин от максимального значения α_0 (нормального значения для свободной поверхности) в развитой части до нулевого значения в концевых точках ^(2, 3). Таким образом, реальные микротрещины следует считать двухмерными даже в плоской задаче, а не одномерными, как в ⁽¹⁾. Подобная форма микротрещин, естественно, вытекает из самой природы хрупкого разрушения твердых тел, когда происходит постепенное «перерезание» тела распространяемой трещиной и соответствует «самосмыканию» трещин после разгрузки ⁽²⁾. Форма микротрещин, особенно их концов, имеет существенное значение для теории хрупкой прочности, так как от условий на концах микротрещины зависит степень ее устойчивости. Неправильный выбор Гриффитцем ⁽¹⁾ геометрии микротрещин обусловил ряд недостатков его теории, из которых главным является невозможность существования устойчивых микротрещин в нагруженном твердом теле. По Гриффитцу ⁽¹⁾, получается, что если длина трещины больше критической, трещина будет расти со звуковой скоростью, а если длина ее меньше критической, то она должна сомкнуться ⁽³⁾. Попытка ⁽⁴⁾ оправдать теорию Гриффитца тем, что она якобы разработана для случая больших трещин, величина которых соизмерима с поперечными размерами тела, не состоятельна, так как Гриффитц рассматривал бесконечно большое тело и, следовательно, речь шла о микротрещинах.

2. Пусть в упругой пластинке единичной толщины имеется сквозная двухмерная внутренняя микротрещина, форма которой описана выше; ее длина $2a$, угол ее раскрытия у концов θ , длина ее контура $4l$. Пластинка растягивается на бесконечности напряжениями σ , перпендикулярными к большой оси микротрещины (плоская задача). Найдем для этой микротрещины методом Гриффитца ⁽¹⁾ значения критического напряжения σ_k и критической длины a_k , при которых микротрещина начинает расти.

Закон изменения удельной поверхностной энергии $\alpha(s)$ вдоль контура микротрещины аппроксимируем в виде:

$$\alpha(s) = \alpha_0 \left[1 - \left(1 - \frac{s}{l} \right) \exp \left(-\beta \frac{s}{l} \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь $\beta(\theta)$ — параметр, характеризующий резкость нарастания $\alpha(s)$ вдоль границы микротрещины, резко увеличивающийся с увеличением θ ; s — длина пути контура, отсчитываемая от конца микротрещины. Тогда поверхностная энергия A микротрещины найдется по формуле

$$A(l, \theta) = 4\alpha_0 l \left\{ 1 - \frac{1}{\beta(\theta)} + \frac{1}{\beta^2(\theta)} [1 - \exp(-\beta(\theta))] \right\} = 4\alpha_0 l v(\theta), \dots [0 < v(\theta) < 1] \quad (2)$$

Приращение потенциальной энергии упругой деформации Δu , порождаемое микротрещиной, может быть приближенно представлено в виде:

$$\Delta u = \frac{1}{E} \left(\pi a^2 \sigma^2 - k_1 a^2 \sigma^2 \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right), \quad (3)$$

где k_1 — постоянная величина, зависящая от формы контура микротрещины (немного большая 0,5). Первое слагаемое из правой части (3) учитывает часть приращения Δu , вызванную концентрацией напряжений в районе микротрещины, второе слагаемое определяется площадью микротрещины.

Микротрещина начнет развиваться, когда ее длина $2a$ достигает критического значения $2a_k$, при котором полное приращение энергии примет максимальное значение. Отсюда получаем критическую длину a_k и соответственно критическое напряжение σ_k :

$$a_k = \frac{2\alpha_0 E v(\theta)}{\sigma^2 \left(\pi - k_1 \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right) \cos \frac{\theta}{2}}; \quad \sigma_k = \sqrt{\frac{2\alpha_0 E}{a}} \sqrt{\frac{v(\theta)}{\left(\pi - k_1 \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right) \cos \frac{\theta}{2}}}. \quad (4)$$

Таким же путем можно получить критические значения a_k и σ_k для поверхностных микротрещин.

Из (2) и (4) следует: а) самосмыкание микротрещин в теле после разгрузки, указанное П. А. Ребиндером, б) увеличение σ_k при уменьшении угла θ (угловой масштабный эффект), в) σ_k по Гриффитцу является верхней границей возможных значений критического напряжения для реальных микротрещин.

3. Проведенный анализ позволяет подойти к качественному объяснению различных механизмов действия адсорбционных слоев и поверхностно-активных сред, вызывающих облегчение деформаций и разрушение твердых тел⁽³⁾.

Твердое тело в неактивной среде будет разрушаться после значительной пластической деформации, если его предел прочности σ_b будет удовлетворять неравенству

$$\sigma_T < \sigma_b < \sigma_{хр}, \quad (5)$$

где σ_T — предел текучести, $\sigma_{хр}$ — предел прочности при хрупком разрушении тела за счет роста наиболее опасной микротрещины, определяемый условиями (4) при статистическом распределении дефектов в теле.

Если данное тело деформировать в поверхностно-активной среде, слабо понижающей его поверхностное натяжение α_0 , со скоростью, меньшей той, которая соответствует скорости поверхностной миграции молекул (ионов) среды внутрь микротрещин, то может произойти снижение предела текучести σ_T и предела прочности σ_b ⁽⁵⁾ без существенного изменения $\sigma_{хр}$. При этом адсорбционный эффект приводит к увеличению пластичности и к усугублению упругих несовершенств тела с одновременным снижением его прочности⁽⁶⁾. В случае же действия поверхностно-активной среды, сильно понижающей поверхностное натяжение α_0 , происходит значительное уменьшение $\sigma_{хр}$, причем оно может стать меньше σ_T , если при этом скорость деформации будет больше некоторого критического значения, соответствующего скорости двумерной миграции. В этом случае должно наблюдаться

явление охрупчивания тела, сопровождаемое сильным понижением предела прочности. Если скорость деформации при этом такова, что молекулы (ионы) среды успевают проникнуть внутрь микротрещин тела путем двухмерной миграции, имеет место промежуточный случай

$$\sigma_T < \sigma_{xp} < \sigma_B,$$

когда разрушение происходит хрупким механизмом, но после значительных пластических деформаций.

Указанные явления существенным образом зависят от температуры опыта, резко влияющей на уровень понижения α_0 и на скорость миграции адсорбирующихся молекул (ионов) среды.

Последние два механизма воздействия поверхностно-активной среды на прочность и деформацию твердых тел действительно установлены экспериментально в работах П. А. Ребиндера и его сотрудников (^{6,7}), а также ряда других исследователей (^{8,9}).

Теория реальных микротрещин, так же как и теория Гриффитца, является теорией критического состояния микротрещин и потому не может применяться для исследования процессов, медленно развивающихся во времени, в частности в явлениях статической усталости (временной зависимости прочности) твердых тел. Однако если тело не вполне упругое, изложенная теория реальных микротрещин становится пригодной и для описания неустановившихся процессов, протекающих во времени с небольшой скоростью. В этом случае при постоянном растягивающем напряжении σ будет наблюдаться монотонное падение модуля упругости $E(t)$ во времени, что приведет к постепенному уменьшению a_k и σ_k . При такой постановке вопроса учитывается влияние структуры и неустановившихся микропроцессов, происходящих при деформировании, на устойчивость рассматриваемой микротрещины. Это и позволяет провести анализ явления статической усталости.

Как следует из уменьшения a_k и σ_k во времени, с возрастанием времени нагружения в процесс развития включаются все более и более короткие микротрещины, причем скорость роста числа активных микротрещин должна постепенно уменьшаться, как и во всех явлениях с последствием. Подобную кинетику развития поверхностных микротрещин при нагружении пластмасс наблюдал В. Р. Регель (¹⁰), и она, исходя из указанных соображений, носит общий характер. Таким образом, по мере увеличения времени нагружения дефектность структуры усугубляется и прочность тела падает. Отсюда также следует, что факторы, увеличивающие упругие несовершенства, должны усиливать временную зависимость прочности твердых тел, что подтверждается экспериментально (^{9,11-14}).

Как следует из изложенного, появившиеся активные микротрещины должны расти практически мгновенно. Этого, однако, не наблюдается. Указанное противоречие может быть устранено, если учесть факторы, блокирующие развитие микротрещин, к которым относятся границы микрообъемов, некоторые дефекты, а также местная пластическая деформация, возникающая около концов активной микротрещины. Последний фактор является универсальным. Рассмотрим его влияние на процесс развития микротрещин. Как было показано А. В. Степановым (¹⁵), у концов активных микротрещин появляется развитая зона сдвигообразования. Появление зоны сдвигообразования приводит к рассасыванию концентрации напряжений, к «закруглению» концов микротрещины и к приостановке дальнейшего развития этой микротрещины. Следовательно, из-за местной пластической деформации возникает блокирующий фактор в виде мягкого, пластического узла. Следует отметить, что блокирующим действием пластических узлов пользуются на практике для предотвращения развития трещин в хрупких телах (^{4,16}). С другой стороны, острая концентрация напряжений на концах микротрещины способствует интенсификации сдвигообразования, что приводит к охрупчиванию пластического узла и, следо-

вательно, к ее разблокировке, после чего происходит скачкообразный рост микротрещины вдоль наиболее развитого сдвига до образования нового пластического узла. Узловой характер развития внутрикристаллитных микротрещин экспериментально получен С. С. Шураковым⁽¹⁷⁾. Таким образом, местная пластическая деформация оказывает двойственное влияние на рост микротрещин: сначала она блокирует микротрещину, а потом способствует ее развитию. С другой стороны, наблюдается взаимоускорение процессов пластической деформации и роста микротрещин за счет взаимодействия между ними, как указано А. В. Степановым⁽¹⁵⁾.

На процесс разблокировки микротрещины оказывают влияние флуктуационные процессы, происходящие у концов микротрещины и резко зависящие от температуры, времени и концентрации напряжений, рассмотренные Г. М. Бартевым⁽¹³⁾ (см. также⁽¹⁸⁾).

На развитие межкристаллитных трещин пластическая деформация практически не оказывает блокирующего действия, только способствуя их росту⁽¹⁷⁾.

Учет взаимодействия указанных двух противоположных процессов (блокировки микротрещин и их разблокировки) позволяет поставить важный вопрос о существовании безопасной нагрузки при статическом утомлении твердых тел.

Так как разблокировывающие процессы явно зависят от температуры и времени, то для данного тела должна существовать такая критическая температура T_0 , при которой будет иметь место динамическое равновесие между блокировкой и разблокировкой. Тогда, если температура опыта $T < T_0$, то безопасная нагрузка будет существовать, в противоположном случае безопасная нагрузка существовать не будет. Таким образом, существование безопасной нагрузки при статическом уставании твердых тел определяется соотношением между температурой опыта и указанной критической температурой T_0 . Интересно, что если тело следует линейному реологическому соотношению Больцмана — Вольтерра (⁽¹⁹⁾ и др.), в случае, когда ядро $\varphi(t - \tau)$, учитывающее упругие несовершенства этого тела, имеет особенность в нуле, то безопасная нагрузка статической усталости при $t \rightarrow \infty$ отсутствует. Если же $\gamma(t - \tau)$ не имеет особенности в нуле, безопасная нагрузка при $t \rightarrow \infty$ существует.

Проведенный анализ показывает, что сочетание представлений о реальных микротрещинах с теорией неустановившихся микропроцессов третьего и второго родов позволяет подойти к объяснению многих важных явлений, наблюдаемых при деформации и разрушении разнообразных твердых тел.

Львовский лесотехнический институт

Поступило
11 IV 1958

[ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА]

- ¹ A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., A, **221** (1920). ² П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Октябрьской Социалистической революции, 1, 1947, стр. 123. ³ Я. И. Френкель, ЖТФ, **22**, в. 11 (1952). ⁴ Я. Б. Фридман, Сборн. Теорет. основы конструирования машин, 1957. ⁵ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, 1954. ⁶ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, **91**, № 6 (1956). ⁷ В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, **116**, № 5 (1957). ⁸ С. Т. Кишкин, В. В. Николенко, ДАН, **110**, 1018 (1956). ⁹ Я. М. Потак, Хрупкие разрушения стали и стальных деталей, М., 1955. ¹⁰ В. Р. Регель, ЖТФ, **26**, в. 2 (1956). ¹¹ Г. М. Бартев, ЖТФ, **21**, в. 5 (1951). ¹² С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ, **23**, в. 10 (1953). ¹³ Г. М. Бартев, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1955). ¹⁴ М. С. Асланова, П. А. Ребиндер, ДАН, **96**, № 2 (1954). ¹⁵ А. В. Степанов, ЖЭТФ, **17**, в. 7 (1947). ¹⁶ F. Hebrant, Rev. Soudure, **11**, № 3 (1955). ¹⁷ С. С. Шураков, ЖТФ, **24**, в. 3 (1954). ¹⁸ П. Я. Пинес, ЖТФ, **25**, в. 8 (1955). ¹⁹ А. Ю. Ишлинский, Прикл. матем. и мех., **4**, в. 1 (1940).

Академик Б. А. АРБУЗОВ и З. Г. ИСАЕВА

О ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ ОКИСЕЙ α -ПИНЕНА И Δ^3 -КАРЕНА С УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ

В 1953 г. в продолжение работ по исследованию изомерных превращений окисей бициклических терпеновых углеводов нами было начато изучение реакции окисей α -пинена, Δ^3 -карена и камфена с уксусным ангидридом.

Было показано, что реакция бициклических терпеновых окисей с уксусным ангидридом протекает сложно, с образованием смесей продуктов и сопровождается изомеризацией окисей.

Окись камфена под действием уксусного ангидрида дает камфенилано-вый альдегид, ацетат энольной формы камфениланового альдегида и ди-ацетат 2, 10-камфандиола. Из продуктов реакции окиси α -пинена с уксусным ангидридом также были выделены три вещества: камфоленовый альдегид, диацетат соберерола и ацетат неопределенного спирта состава $C_{12}H_{18}O_2$. Аналогичный продукт был получен и из окиси Δ^3 -карена (наряду с диацетатом β -каренгликоля). Строение их нами не было установлено.

Настоящая работа имела целью выяснить строение ацетатов из окисей α -пинена и Δ^3 -карена.

В последнее время в печати появились сообщения А. Кергомара по изучению действия уксусного ангидрида на окись лимонена (1) и синтезу периллового спирта (2), в основу которого была положена реакция взаимодействия окиси β -пинена с уксусным ангидридом. Поскольку эти работы близки по характеру к нашим исследованиям по изомерным превращениям бициклических терпеновых окисей в реакции с уксусным ангидридом, мы публикуем полученные к настоящему времени данные по изучению строения вышеупомянутых ацетатов. Как уже указывалось ранее (3), выход ацетата $C_{12}H_{18}O_2$ не превышает 30% для окиси α -пинена и 22% в случае окиси Δ^3 -карена. Согласно предложенной нами схеме механизма реакции окисей с уксусным ангидридом можно было ожидать, что образование ацетатов $C_{12}H_{18}O_2$ станет преобладающим направлением реакции в присутствии вещества, связывающего ацетат-ионы и, следовательно, сводящего к минимуму реакцию образования ацетатов-диолов. С целью проверки этого предположения и получения ацетата $C_{12}H_{18}O_2$ с большим выходом реакция окиси α -пинена с уксусным ангидридом была проведена в присутствии $NaHCO_3$. Опыт показал, что на 40% окись α -пинена возвратилась в неизмененном виде; реакция изомеризации окиси в камфоленовый альдегид протекала в значительно меньшей степени. Но вместо ожидаемого ацетата из продуктов реакции был выделен с выходом 28% спирт состава $C_{10}H_{16}O$ по константам: т. кип. $93,5-96^\circ/6$ мм, n_D^{20} 1,4972, d_4^{20} 0,9544, $MR_{найд.}$ 46,62. $C_{10}H_{16}O \stackrel{=}{=}_2 MR_{выч.}$ 46,77, идентичный *dl*-транс-карвеолу (4). Кислый фталес-вый эфир, т. пл. $136-137^\circ$; литературные данные (5): т. пл. кислого фталес-вого эфира *dl*-карвеола $136-136,5^\circ$. 3,5-Динитробензоат был получен срезкой т. пл. $108-113^\circ$, несмотря на многочисленные перекристаллизации; т. пл. 3,5-динитробензоата *dl*-транс-карвеола 119° , *dl*-цис-карвеола $91,5^\circ$ (4).

При окислении спирта хромовым ангидридом в уксусной кислоте был получен карвон: т. кип. $94-97^\circ/6,5$ мм, n_D^{20} 1,4955; d_4^{20} 0,9663, $MR_{найд.}$ 45,30; $C_{10}H_{14}O \stackrel{=}{=}_2 MR_{выч.}$ 45,26; выход 47%. Карвон идентифицирован

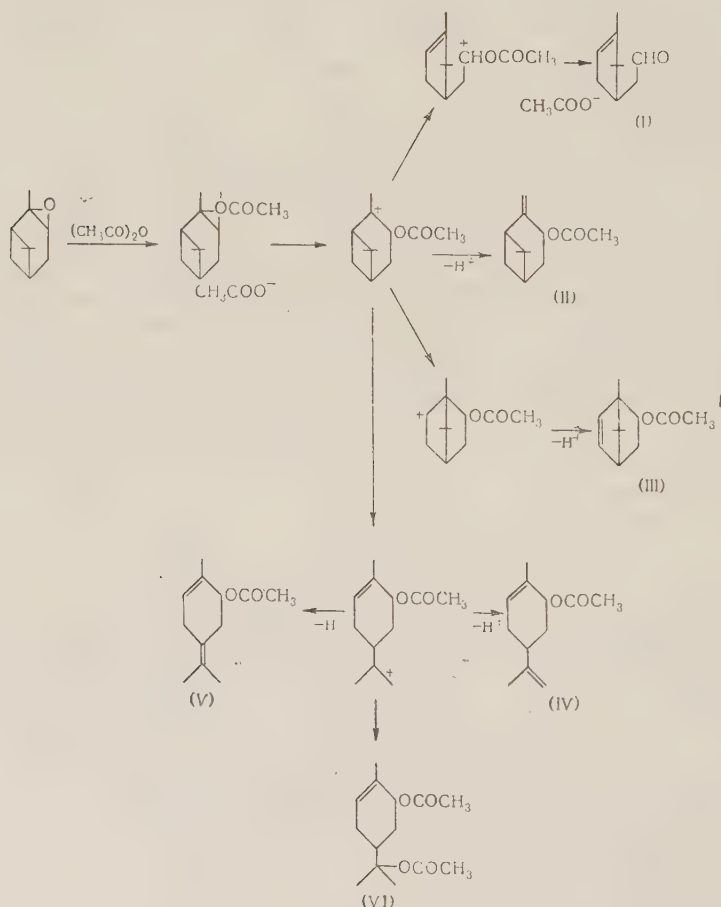
получением сероводородного соединения с т. пл. 189—191° (т. пл. H_2S -соединения *dl*-карвона 189—190° (5)).

Из данных, приведенных в работе (3), видно, что температура кипения ацетата $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ из окиси α -пинена лежит в широком интервале температур. С целью выделения индивидуальных продуктов реакционная смесь из окиси α -пинена и уксусного ангидрида многократно фракционировалась на колонке эффективностью в 27 т. т. Кроме камфоленового альдегида и ацетата собралась нами были выделены три вещества одного и того же состава $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ * (общий выход 31 %).

1. Нижекипящий продукт (33,3% по общему весу продуктов $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$) имел константы: 79—80°/3 мм, n_D^{20} 1,4783, d_4^{20} 0,9921, $[\alpha]_D = +7^\circ$ (с 2,85 этанол). $MR_{\text{найд.}}$ 55,38; $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ I^- , 4-членное кольцо, $MR_{\text{выч.}}$ 55,10. Титрованием перфталевой кислотой найдено, что в молекуле продукта содержится 1 двойная связь.

При омылении 7% спирто-водным раствором NaOH получен спирт $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ с константами: т. кип. 67,5—70°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4992, d_4^{20} 0,9777, $[\alpha]_D = -50,1^\circ$ (с 1,9, этанол), $MR_{\text{найд.}}$ 45,66, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ I^- , 4-членное кольцо, $MR_{\text{выч.}}$ 45,50.

3,5 динитробензоат, т. пл. 122—123,5°; фенилуретан, т. пл. 96—97,5°; *n*-нитробензоат, т. пл. 66,5—68°. Согласно предложенной нами ранее (6) «ониевой» схеме механизма реакции α -окисей при взаимодействии окиси α -пинена с уксусным ангидридом можно ожидать образования следующих продуктов:



* Опыты по получению аддуктов ацетатов $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ из окисей α -пинена и Δ^3 -карена с малениновым ангидридом (3) не были воспроизведены.

Следовательно, выделенный нами бициклический непредельный спирт с 1 двойной связью в молекуле может быть идентичным одному из пинокарвеолов (II). По температуре кипения n_D^{20} , d_4^{20} и $[\alpha]_D$ спирт идентичен, скорее, транс-пинокарвеолу (7). Однако в данных по кристаллическим производным полного соответствия нет: по (7) т. пл. фенилуретана транс-пинокарвеола 96—97°, т. пл. *n*-нитробензоата 93,5—94,5°. По данным Шмидта (8) фенилуретан транс-пинокарвеола плавится при 88—90°, транс-пинокарвеол при гидратации разведенной серной кислотой образует гидрат с т. пл. 190—191°, который нам не удалось получить. Цис-пинокарвеол не образует гидрата; но не дает также и многих других производных; образует *n*-нитробензоат с т. пл. 104° (9). Выделенный нами ацетат бициклического непредельного спирта может иметь структуру (III). В литературе мы не нашли данных ни по ацетату, ни по соответствующему ему спирту указанного строения.

2. Константы второго продукта $C_{12}H_{18}O_2$ из реакции окиси α -пинена с уксусным ангидридом (относительное содержание в смеси продуктов $C_{12}H_{18}O_2$ 46,5%): т. кип. 87—87,5°/3 мм, n_D^{20} 1,4747, d_4^{20} 0,9707, $[\alpha]_D = +100,5^\circ$ (с 1,86, этанол), $MR_{\text{найд}}$ 56,24, $C_{12}H_{18}O_2 F_2$ $MR_{\text{выч}}$ 56,14. По данным титрования перфталевой кислотой продукт содержит 2 двойных связи в молекуле.

Омылением водно-спиртовым раствором NaOH (10%) из ацетата получен спирт $C_{10}H_{16}O$ (выход 89,2%) с константами: т. кип. 86—87°/3 мм, n_D^{20} 1,4954, d_4^{20} 0,9510 $[\alpha]_D = +115,6^\circ$ (с 2,77, этанол), $MR_{\text{найд}}$ 46,65, $C_{10}H_{16}O F_2$ $MR_{\text{выч}}$ 46,77; 3,5-динитробензоат, т. пл. 120—121°; *n*-нитробензоат, т. пл. 101,5—102,5°.

В реакции окиси α -пинена с уксусным ангидридом можно ожидать образования двух ацетатов моноциклических спиртов: ацетата карвеола (IV) и ацетата структуры (V). Сравнение с литературными данными показывает, что описываемый спирт по константам близок к транс-карвеолу. Однако 3,5-динитробензоат и *n*-нитробензоат сильно отличаются по т. пл. от соответствующих производных транс-карвеола.

При окислении спирта хромовым ангидридом в уксусной кислоте был получен с выходом 49% кетон с константами: т. кип. 86,5—88°/6 мм, n_D^{20} 1,4949, d_4^{20} 0,9659, $[\alpha]_D = +24,97^\circ$ (с 3,78, этанол); $MR_{\text{найд}}$ 45,31; $C_{10}H_{14}OF_2$ $MR_{\text{выч}}$ 45,26. Фенилгидразон, т. пл. 108—108,5°; смешанная проба с фенилгидразоном *d*-карвона, т. пл. 107—108°, плавилась без депрессии, т. пл. (106,5—108°).

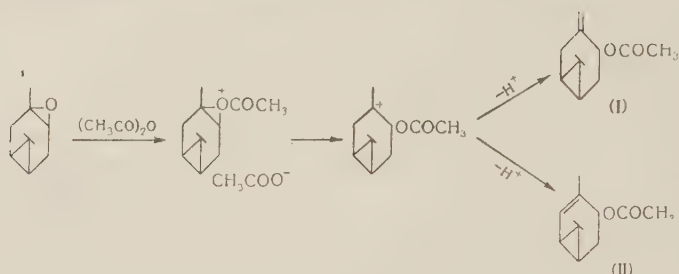
3. Третий продукт состава $C_{12}H_{18}O_2$ (относительный выход 20,1%) имел константы: т. кип. 89—89,5°/3 мм, n_D^{20} 1,4844, d_4^{20} 0,9809, $[\alpha]_D = +23,50^\circ$ (с 1,75, этанол), $MR_{\text{найд}}$ 56,61, $C_{12}H_{18}O_2 F_2$ $MR_{\text{выч}}$ 56,14. Исследование его продолжается.

Исследование состава продуктов взаимодействия окиси Δ^3 -карена с уксусным ангидридом показало, что реакция протекает не гладко. Состав продуктов реакции (выход указан в расчете на взятую в реакцию окись): 1) углеводородных фракций с n_D^{20} 1,4875—1,4913, d_4^{20} 0,8615—0,8787 3,5%; 2) карбонилсодержащих продуктов 7%; 3) ацетата $C_{12}H_{18}O_2$ 14%; 4) ди-ацетата β -каренгликоля 13%.

В реакции образуются, по-видимому, два карбонильных соединения: получены 2 семикарбазона с т. пл. 205—207 и 222—224° (с разложением). Ацетат $C_{12}H_{18}O_2$ (см. выше) имел константы: т. кип. 86,5°/3,5 мм, n_D^{20} 1,4746, d_4^{20} 0,9864, $[\alpha]_D = -44,01^\circ$ (с 4,17, этанол), $MR_{\text{найд}}$ 55,33; $C_{12}H_{18}O_2 F_1$, 3-членное кольцо, $MR_{\text{выч}}$ 55,10. Наличие 1 двойной связи в молекуле установлено титрованием перфталевой кислотой. При омылении продукта водно-спиртовой щелочью (4,5%) получен спирт с константами: т. кип. 69—72°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4953, d_4^{20} 0,9660, $[\alpha]_D = -41,37^\circ$ (с 4,84, этанол), $MR_{\text{найд}}$ 45,91, $C_{10}H_{16}OF_1$, 3-членное кольцо, $MR_{\text{выч}}$ 45,73; 3,5-

динитробензоат, т. пл. 106—107°. Спирт быстро закристаллизовался при заражении его кристаллическим продуктом омыления ацетата $C_{12}H_{18}O_2$, полученным в одном из опытов очистки через 3,5-динитробензоат (т. кип. 100—103°/9 мм, т. пл. 55—56°).

По «ониевой» схеме механизма реакции окиси Δ^3 -карена с уксусным ангидридом можно представить образование двух ацетатов непредельных бициклических спиртов:



Структуру (II) Д. Тищенко, А. Хованская и Т. Данилова⁽¹¹⁾ придают ацетату каренола, полученному ими из 3-хлор- Δ^4 -карена действием ацетата калия. Ацетат каренола и ацетат из окиси Δ^3 -карена сильно разнятся по n_D^{20} (1,4820 и 1,4746). Спирты—продукты щелочного омыления—имеют константы: каренол—т. кип. 80—81°/0,7 мм, n_D^{20} 1,4987, d_4^{20} 0,967. Спирт из окиси Δ^3 -карена—т. кип. 69—72°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4957, d_4^{20} 0,9660.

При обработке спирта из окиси Δ^3 -карена фенилизоцианатом были выделены два продукта: 1) с т. пл. 96—97° и 2) в меньшем количестве с т. пл. 106—107°. Изучение продуктов реакции продолжается.

Химический институт им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
7 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Kergomard, M. Th. Geneix, Bull. Soc. Chim., 1958, 390. ² A. Kergomard, J. Philibert-Bigon, Bull. Soc. Chim., 1958, 393. ³ Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, ЖОХ, 24, 1250 (1954). ⁴ R. Johnston, J. Read, J. Chem. Soc., 1934, 233. ⁵ Д. Тищенко, В. Фолиадов, ЖОХ, 20, 905 (1950). ⁶ З. Г. Исаева, Б. А. Арбузов, ЖОХ, 19, 884, 893 (1949). ⁷ G. O. Schenk, H. Eggert, W. Denk, Lieb. Ann., 584, 177 (1953). ⁸ H. Schmidt, Ber., 63, 1129 (1930). ⁹ H. Schmidt, Ber., 77 B, 167 (1944); Chem. Abstr., 39, 2983 (2) (1945). ¹⁰ R. H. Reitsema, Lieb. Ann., 75, 1996 (1953). ¹¹ Д. Тищенко, А. Хованская, Т. Данилова, ЖОХ, 22, 803 (1952).

В. Г. ВОРОНИН, О. Н. ТОЛКАЧЕВ и Н. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

СИНТЕЗ РАЦЕМИЧЕСКОГО ТУБОКУРАРИНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 IV 1958)

Действующим началом трубочного кураре являются алкалоиды бисбензилтетрагидроизохинолиновой группы несимметричного строения, которые отличаются друг от друга по степени метилирования азотов и фенольных гидроксильных. К вторичным и третичным основаниям относятся: *l*-хондрофин, *d*- и *l*-курины и некоторые другие. Главным представителем четвертичных аммониевых солей является *d*-тубокураринхлорид (тубокурарин, курарин) (X), который обладает высокой физиологической активностью, вызывая расслабление поперечнополосатой мускулатуры.

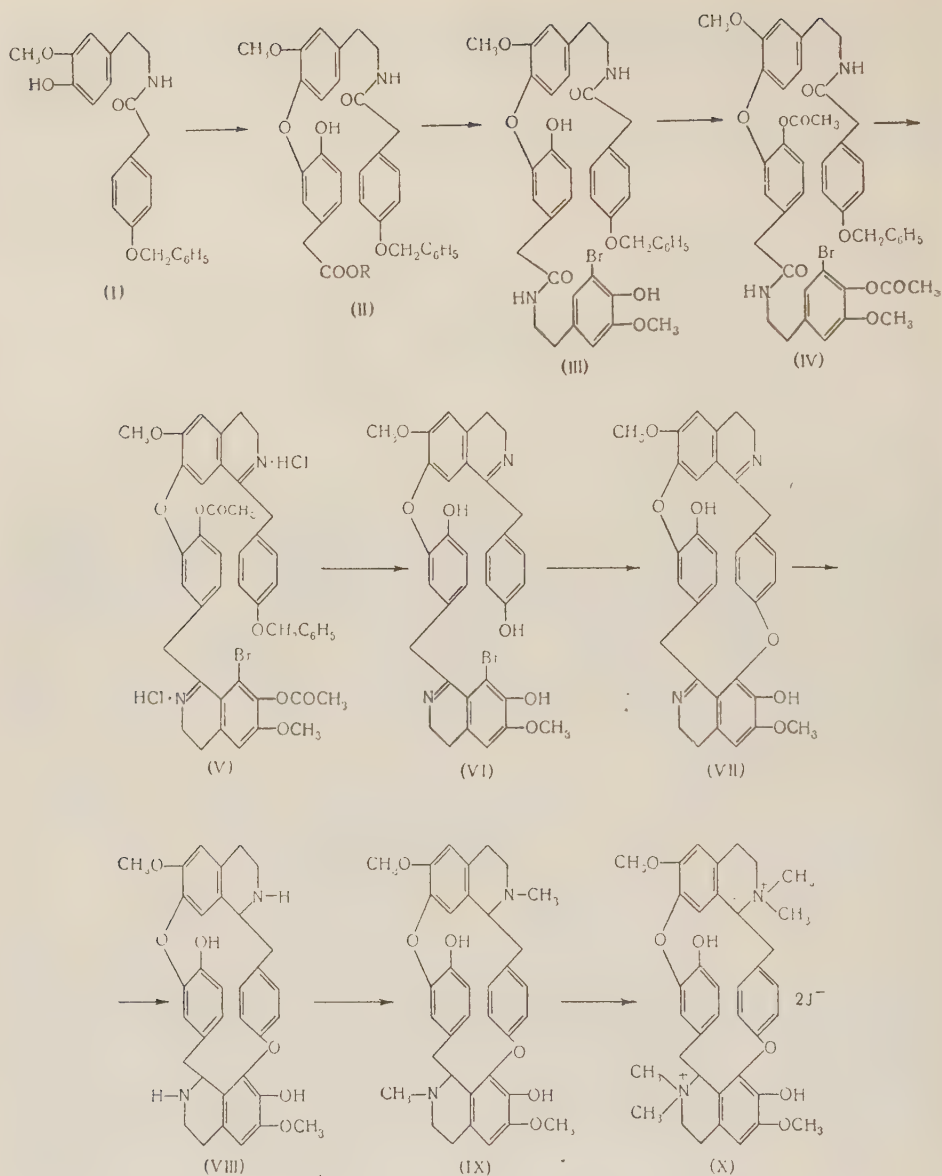
Химическая структура тубокурарина до последнего времени остается не подтвержденной синтетически, хотя в этом направлении ведутся интенсивные работы.

В основе осуществленной нами схемы синтеза фенольных алкалоидов ряда хондодендрина лежит последовательное построение системы, содержащей элементы природного алкалоида (см. схему на стр. 78).

Конденсация β -(3-метокси-4-оксифенил)-этиламина, т. пл. 156—157°, с 4-бензилоксифенилуксусной кислотой, т. пл. 120—121°, приводит к образованию β -(3-метокси-4-оксифенил)-этиламида 4'-бензилоксифенилуксусной кислоты (I), т. пл. 121—122°. Соединение (I) действием этилового эфира 3-бром-4-оксифенилуксусной кислоты, т. пл. 36—36,5°, переводят в β -(3-метокси-4-(2"-окси-5"-карбэтоксиметилфенокси)-фенил)-этиламид 4'-бензилоксифенилуксусной кислоты ((II) $R = C_2H_5$), т. пл. 65—67°, который при омылении дает соответствующую кислоту ((II) $R = H$), т. пл. 83,5—85°. Последняя, при взаимодействии с β -(3-метокси-4-окси-5-бромфенил)-этиламином, т. пл. 169—170°, образует β -(3-метокси-4-[2"-окси-5"-(3'''(3'''-метокси-4'''-окси-5'''-бромфенил)-этилкарбамидометил)-фенокси]-фенил)-этиламид 4'-бензилоксифенилуксусной кислоты (III), т. пл. 119,5—120,5°. Фенольные гидроксилы в диамиде (III) защищают ацетилированием и диацетильное производное (IV), т. пл. 64—68°, подвергают реакции Бишлера — Напиральского с хлорокисью фосфора в хлороформе. Полученный дихлоргидрат 1-(4'-бензилоксибензил)-6-метокси-7-[2"-ацетокси-5"-(6'''-метокси-7'''-ацетокси-8'''-бром-3''', 4'''-дигидроизохинолил-1'''-метил)-фенокси]-3, -4-дигидроизохинолина (V) омыляют 20% соляной кислотой в 1-(4'-оксибензил)-6-метокси-7-[2"-окси-5"-(6'''-метокси-7'''-окси-8'''-бром-3''', 4'''-дигидроизохинолил-1'''-метил)-фенокси]-3, -4-дигидроизохинолин (VI), т. пл. 174—180°. Заключительным этапом является образование макроциклической системы посредством замыкания второй эфирной связи в соединение строения (VII), хлоргидрат, т. пл. 176—180°. При последующем восстановлении удалось выделить три изомерные норхондрофолина (VIII):

1. Хлоргидрат, т. пл. 174—176° (из смеси спирт — эфир, 1 : 1). Основание, т. пл. 132—134°.

Найдено %: С 72,04; Н 5,9; N 4,98; 4,92
C₃₄H₃₄O₆N₂. Вычислено %: С 72,00; Н 6,01; N 4,94



2. Хлоргидрат, т. пл. 194—196,5° (из смеси спирт — эфир, 1 : 1).

Найдено %: С 62,3; Н 6,54; N 4,44
 $C_{34}H_{34}O_6N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$. Вычислено %: С 62,2; Н 5,82; N 4,28

3. Хлоргидрат, т. пл. 185—187,5° (из смеси ацетон — эфир, 1 : 1).

Найдено %: С 63,25; Н 6,59; N 4,54
 $C_{34}H_{34}O_6N_2 \cdot 2HCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Вычислено %: С 63,1; Н 5,72; N 4,33

Два первые из них метилированием были превращены в битретичные основания, соответствующие по составу хондодендрину (IX):

1. Т. пл. 207,5—110,5°.

Найдено %: С 71,2; 71,2; Н 6,61; 6,70; N 4,69; 4,38
 $C_{36}H_{38}O_6N_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Вычислено %: С 71,6; Н 6,5; N 4,65

2. Т. пл. 128—130,5°.

Каждое из этих оснований действием йодистого метила с последующей кристаллизацией были переведены в четыре йодметилата, идентичные между собой по химическому составу (X):

1. Т. пл. 164—166,5° (из смеси ацетон — эфир, 1 : 2)

Найдено %: N 3,43
 $C_{38}H_{44}O_6N_2J_2$. Вычислено %: N 3,19

2. Т. пл. 189—190,5° (из спирта).

Найдено %: C 52,2; 52,15; H 5,05; 5,14 N 3,20; 3,18
 $C_{38}H_{44}O_6N_2J_2$. Вычислено %: C 52,00; H 5,05; N 3,19

3. Т. пл. 210—212° (из спирта).

Найдено %: C 52,5; H 5,23; N 3,08; 3,17
 $C_{38}H_{44}O_6N_2J_2$. Вычислено %: C 52,00; H 5,05; N 3,19

4. Т. пл. 257—260,5° (из воды).

$\lambda_{\text{макс}}$ (спирт) 225,280 м μ ($\lg \varepsilon$ 4,5488; 40832); $\lambda_{\text{мин}}$ 260 м μ ($\lg \varepsilon$ 4,0425).
 $\lambda_{\text{макс}}$ (0,05 N KOH) 225,295 м μ ($\lg \varepsilon$ 4,763; 4,225); $\lambda_{\text{мин}}$ 280 м μ ($\lg \varepsilon$ 4,1715).

Найдено %: C 52,33; 52,29; H 4,94; 5,20; N 2,97; 3,12
 $C_{38}H_{44}O_6N_2J_2$. Вычислено %: C 52,00; H 5,05; N 3,19

Четвертая из этих солей имеет близкую к природному *d*-тубкурариниодиду (т. пл. 263—265°) температуру плавления и не дает депрессии температуры плавления смешанной с ним пробы. Ультрафиолетовый спектр этого соединения совпадает со спектром *d*-тубокурариниодида и показывает такое же смещение кривой в зависимости от pH раствора.

Таким образом, можно считать синтетическое соединение рацематом природного алкалоида.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 IV 1958

В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, И. А. САВИЧ и академик Викт. И. СПИЦЫН
К ВОПРОСУ О СТЕРЕОХИМИИ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЛА

В настоящем сообщении мы остановимся на некоторых вопросах стереохимии внутрикомплексных соединений ванадила с азометиновыми производными ароматических о-оксисальдегидов.

Впервые внутрикомплексные соединения ванадила с азометиновыми производными были синтезированы Пфейфером и его сотрудниками (1). Позднее Мукхерджи и Рай (2) получили и изучили магнитную восприимчивость трех комплексных соединений VO^{2+} с салицилальдиминовыми кислотами: салицилалаланином ($M_{эфф} = 1,78$ мв), салицилалглицином ($\mu_{эфф} = 1,80$ мв) и салицилалантраниловой кислотой ($\mu_{эфф} = 1,81$ мв). Считая, что кислород занимает два координационных места, они сделали предположение, что ванадий в этих соединениях имеет координационное число шесть, а конфигурация связей соответствует d^2sp^3 .

Опытным путем было установлено, что магнитный момент комплексных соединений ванадила не зависит от координационного числа центрального атома. Например, как показали Байер, Билиг и Хауссер (3,4) в дисалицилалэтилендииминате ванадила ($\mu_{эфф} = 1,70-1,72$ мв) координационное число равно пяти, а в о-оксихинолинате ванадила ($M_{эфф} = 1,75$ мв) оно равно шести за счет координационно присоединенного пиридина. Это хорошо согласуется с теоретическими соображениями о том, что независимо от координационного числа центрального атома эффективный магнитный момент комплексов ванадила равен 1,73 мв. Тем не менее, сопоставляя величину магнитного момента с данными анализа, можно сделать определенные выводы о стереохимии внутрикомплексных соединений ванадила.

Внутрикомплексные соединения, кроме 5-бром-2-оксибензаланилината ванадила, были синтезированы путем нагревания стехиометрических количеств хлористого ванадила и альдегида в спиртовой среде с последующим добавлением небольшого избытка водных растворов этилендиамина или аммиака. 5-бром-2-оксибензаланилинат ванадила получался при нагревании в те-

Таблица 1

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %			
	V	N	C	H	V	N	C	H
5-бром-2-оксибензаланилинат ванадила ($C_{11}H_9ONBr$) ₂ VO	8,42	4,45; 4,62	51,09; 49,98	3,06; 2,73	8,25	4,54	50,57	2,94
Ди(5-бром-2-оксибензал)-этилендииминат ванадила (C_8H_6ONBr) ₂ VO	10,50; 10,49	5,70; 6,03	39,24; 38,84	2,57; 2,50	10,37	5,72	39,13	2,46
5-бром-2-оксибензал-иминаг ванадила (C_7H_5ONBr) ₂ VO	10,81	6,15	—	—	10,94	6,03	—	—

чение часа спиртовых растворов 5-бром-2-оксибензаланилина и хлористого ванадила, взятых в молярном отношении 2 : 1.

Получающиеся кристаллические вещества, разных оттенков зеленого цвета, высушивались до постоянного веса и анализировались.

Магнитная восприимчивость определялась по методу Гуи при комнатной температуре. Эталон служила неоднократно перекристаллизованная соль

Мора. Диамагнитная восприимчивость V^{4+} принималась равной $9,2 \cdot 10^{-6}$ (8). Поправка на диамагнетизм органической части внутрикомплексных соединений вычислялась из постоянных Паскаля. Как видно из табл. 2, магнитные моменты полученных комплексных соединений лежат в пределах 1,76—1,80 мв. Химический анализ (см. табл. 1) убеждает нас в том, что полученные комплексные соединения не содержат растворителя, в частности воды, которая может быть координационно связана с атомом ванадия.

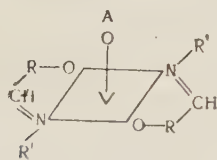
Поскольку атом кислорода, как правило, занимает одно координационное место, то ванадий в этих соединениях имеет координационное число пять, а не шесть, как предполагали Мукхерджи и Рай (2).

Недавно Джордж и Эрвинг (5) высказали предположение, что комплексы ванадила с порфирином и фталоцианином должны обладать конфигурацией квадратной пирамиды. По Кимболлу (6) квадратной пирамиде соответствуют гибридизации d^2sp^2 или dsp^3 , которые могут быть применены в данном случае.

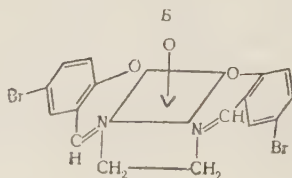
Но по представлениям Лесника (7) d^2sp^2 -гибридизация соответствует тетрагональной пирамиде с центральным атомом, лежащим в плоскости основания с одной связью, нормальной к этой плоскости, тогда как гибридизация dsp^3 предполагает, что центральный атом должен находиться внутри пирамиды по ее высоте. Предположение о том, что ион ванадия лежит в плоскости основания тетрагональной пирамиды, является, по-видимому, предпочтительным. Подтверждением этого может служить тот факт, что в *o*-оксихинолинате ванадила (4) молекула пиридина координационно связана с центральным ионом. Неподделенная пара электронов атома азота молекулы пиридина занимает свободную $4p$ -орбиту и квадратная пирамида легко достраивается до октаэдра.

На основании изложенного мы можем предположить, что изученные внутрикомплексные соединения ванадила с азометиновыми производными *o*-оксальдегидов имеют структуру квадратной пирамиды. σ -Связи в этом случае образованы в результате d^2sp^2 -гибридизации. Кроме того, одна $3d$ -орбита ванадия участвует в образовании прочной π -связи с атомом кислорода.

Строение этих соединений может быть представлено формулами А и Б.



где: I $R = Br-C_6H_5$; $R' = C_6H_5$
 III $R = Br-C_6H_5$; $R' = H$



Поступило
 27 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Pfeiffer, T. Hesse et al., J. Prakt. Chem., **149**, 217 (1937). ² A. K. Mukherjee, P. Ray, J. Indian Chem. Soc., **32**, 505 (1955). ³ E. Bayer, H.-J. Bielig, K. H. Hauser, Lieb. Ann., **584**, 116 (1953). ⁴ H.-J. Bielig, E. Bayer, Lieb. Ann., **580**, 135 (1953). ⁵ P. George, D. H. Irving, Nature, **173**, 1148 (1954). ⁶ G. E. Kimball, J. Chem. Phys., **8**, 188 (1940). ⁷ А. Г. Лесник, ЖФХ, **22**, 541 (1948). ⁸ A. V. Jagannadham, Proc. Rajstan Acad. Sci., **1**, 6 (1950); Chem. Abstr., **45**, 9948 (1951).

Академик [И. Н. НАЗАРОВ], И. И. НАЗАРОВА и И. В. ТОРГОВ

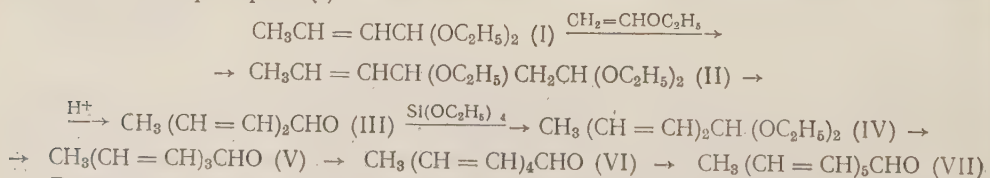
СИНТЕЗ ПОЛИЕНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ АЦЕТАЛЕЙ АЛЬДЕГИДОВ С ВИНИЛОВЫМ И ИЗОПРОПЕНИЛОВЫМ ЭФИРАМИ

Полиеновые альдегиды и кетоны широко известны. Некоторые из них (цитраль, фарнезаль) встречаются в природе, другие являются промежуточными соединениями при синтезах изопреноидов, исследованию которых был посвящен ряд сообщений нашей лаборатории (1). Значительно меньше внимания уделялось исследованию и синтезу полиеновых карбонильных соединений неразветвленной структуры, хотя они, несомненно, могут быть ступенями синтеза таких важных природных веществ, как жирные кислоты и сахара.

Практически единственным методом получения полиеналей неразветвленной структуры является метод поликонденсации альдегидов. Так, при конденсации ацетальдегида с кротоновым альдегидом (или при поликонденсации самого кротонового альдегида) в присутствии солей вторичных аминов Кун и Фишер (2) получили смесь полиеналей как с открытой цепью, так и циклических, наряду со значительным количеством высокомолекулярных продуктов. Разделение этой смеси представило большие трудности, тем более, что высоконепредельные альдегиды чрезвычайно чувствительны к кислороду воздуха и к нагреванию. Попытки селективного проведения реакции (3) не дали положительных результатов, — выход полиеналей составил не более 20%.

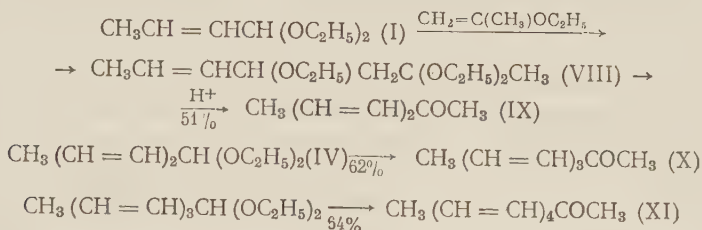
Целью настоящей работы является распространение конденсации ацеталей с виниловыми эфирами (4) на получение полиеновых альдегидов и кетонов с нормальной углеродной цепью.

Конденсацией ацетала кротонового альдегида (I) с винилэтиловым эфиром в присутствии хлористого цинка получен ацеталь 3-этоксигексен-4-аля (II), который при омылении дает сорбиновый альдегид (III). Эту реакцию можно проводить в одну стадию без выделения ацетала (II), и выход сорбинового альдегида в этом случае достигает 75%. Сорбиновый альдегид (III) после его превращения в ацеталь (IV) можно ввести в последующую конденсацию с винилэтиловым эфиром, и после омыления получается октатриен-2,4,6-аль (V) с выходом 71%. Таким последовательным наращиванием цепи были синтезированы декатетраен-2,4,6,8-аль (VI) и додекапентаен-2,4,6,8,10-аль (VII). Промежуточные ацетали получались с высоким выходом при действии на альдегиды тетраэтоксилана по методу, разработанному ранее в нашей лаборатории (5).



Все стадии проходят с высокими выходами (70—80%); таким образом, этот метод имеет несомненные преимущества перед методом Куна.

Оказалось, что аналогично винилэтиловому эфиру реагирует с ацетальми и изопропенилэтиловый эфир, и это открыло новый путь синтеза полиеновых кетонов. Так, конденсация ацеталля кротонового альдегида (I) с изопропенилэтиловым эфиром приводит к кеталю 4-этоксигептен-5-она-2 (VIII), который после омыления дает гептадиен-3,5-он-2 (IX) с выходом 51%. По этой же схеме из ацеталей сорбинового альдегида и октатриен-2,4,6-аля синтезированы нонатриен-3,5,7-он-2 (X) и ундекатетраен-3,5,7,9-он-2 (XI).



Строение полученных кетонов доказано гидрированием в соответствующие предельные кетоны, идентифицированные в виде их производных.

Экспериментальная часть

Во всех опытах конденсации употреблялся свежеприготовленный 10% раствор хлористого цинка в этилацетате. Гидролиз этоксияцеталей, перегонку и кристаллизацию полиеновых соединений проводили в атмосфере азота.

Конденсация ацеталля кротонового альдегида (I) с винилэтиловым эфиром. К смеси 31 г ацеталля кротонового альдегида (I) и 5 мл раствора хлористого цинка прибавили при перемешивании 16 г винилэтилового эфира с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 45°. После прибавления эфира реакционную массу перемешивали около одного часа, затем температуру снижали до 50—60° и перемешивание продолжали еще 1,5 часа. Продукт реакции разбавили равным объемом эфира, промыли 5% раствором едкого натра и высушили над прокаленным поташом. После разгонки получили 37,2 г (79% теории) ацеталля 3-этоксигексен-4-аля (II) с т. кип. 95—100°/12 мм; n_D^{20} 1,4248; d_4^{20} 0,8908.

Найдено %: С 66,61; 66,68; Н 11,24; 11,11
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Вычислено %: С 66,64; Н 11,14

Получение сорбинового альдегида (III). 22 г ацеталля (II) и 45 мл смеси, приготовленной из 80 мл уксусной кислоты, 22 г безводного ацетата натрия и 13 мл воды, нагревали при перемешивании в атмосфере азота 3,5—4 часа при 85—90°. Смесь охладили, вылили в 150 мл ледяной воды, отделили верхний слой, а водный экстрагировали эфиром. Эфир и основное количество уксусной кислоты отогнали в вакууме, остаток тщательно нейтрализовали встряхиванием с раствором бикарбоната натрия и после сушки и разгонки получили 8,1 г (83% теории) сорбинового альдегида с т. кип. 65—67°/15 мм и n_D^{20} 1,5354. $\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) 271,5 мр.

Если конденсацию и гидролиз проводить последовательно без выделения промежуточного ацеталля (II), то общий выход сорбинового альдегида достигает 75%.

Ацеталь сорбинового альдегида (IV). Смесь 96 г сорбинового альдегида (III), 260 г (25%-й избыток) тетраэтоксисилана, 32 мл абс. спирта и 6 мл 85% фосфорной кислоты оставили на 3 суток в закрытом сосуде при 20°. Полученную реакционную массу энергично встряхивали в делительной воронке с 1 л 30% раствора едкого натра в течение 10—15 мин., отделили верхний слой и водную часть экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт, объединенный с основным продуктом, промыли водой, высушили поташом и разогнали. Получено 144 г (85% теории) ацеталля сорбинового альдегида (IV) с т. кип. 99—100°/21 мм; n_D^{17} 1,4560; d_4^{20} 0,8831.

Найдено %: С 70,49; 70,61; Н 10,60; 10,60
C₁₀H₁₈O₂. Вычислено %: С 70,50; Н 10,66

Получение октатриен-2,4,6-аля (V). К смеси 58 г ацетала (IV) и 11 мл раствора хлористого цинка прибавили 28,8 мл винилэтилового эфира в условиях, описанных при получении ацетала (II). По окончании реакции к полученному продукту прибавили 32,8 г безводного ацетата натрия, 275 мл уксусной кислоты и 25 мл воды, и смесь нагревали в токе азота при 90—95° в течение часа. После обычной обработки и разгонки получено 34,4 г (71 % теории) октатриен-2,4,6-аля (V) с т. кип. 64—69°/0,4 мм; т. пл. 57—58° (из петролейного эфира), что отвечает литературным данным ⁽²⁾. 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 188—189° (из метанола-этилацетата). $\lambda_{\text{макс}}$ (в изооктане) 370,5; 389 и 404 м μ ⁽³⁾.

Получение декатетраен-2,4,6,8-аля (VI). Исходя из 34 г альдегида (V), по описанной выше методике получено 47,6 г (87 % теории) его ацетала с т. кип. 130—132°/15 мм; 74—76°/0,2 мм; n_D^{20} 1,5031; d_4^{20} 0,8971.

Найдено %: С 73,03; 73,07; Н 10,40; 10,31
C₁₂H₂₀O₂. Вычислено %: С 73,41; Н 10,27

Из 19,6 г этого ацетала при конденсации с винилэтиловым эфиром в вышеописанных условиях и после омыления продукта реакции путем нагревания с ацетатом натрия, уксусной кислотой и водой в течение 10—15 мин. при 75—80° получено 12,2 г (83 % теории) декатетраен-2,4,6,8-аля (VI) с т. кип. 112—116°/0,4 мм; т. пл. 109—109,5° (из петролейного эфира), что соответствует литературным данным ⁽⁶⁾.

Получение додекапентаен-2,4,6,8,10-аля (VII). Из 12 г альдегида (VI) описанным выше способом получено 13,2 г (72 % теории) его ацетала с т. кип. 104—107°/0,1 мм; n_D^{20} 1,5205.

Найдено %: С 75,60; 75, 67; Н 10,0; 10,0
C₁₄H₂₂O₂. Вычислено %: С 75,59; Н 9,97

При конденсации 6,7 г этого ацетала с винилэтиловым эфиром с последующим кратковременным омылением продукта реакции получено 3,7 г (72 % теории) додекапентаен-2,4,6,8,10-аля (VII) с т. пл. 159—161° (из метанола) ⁽²⁾.

Конденсация ацетала кротонового альдегида с изопропенилэтиловым эфиром. Конденсацию проводили аналогично получению ацетала (II), исключив нагревание в конце реакции. Из 17 г ацетала (I) получено 15,5 г 2,4,4-триэтоксигептена-5 (VIII) с т. кип. 57—61°/0,1 мм; n_D^{18} 1,4300, после гидролиза которого смесью ацетата натрия, уксусной кислоты и воды (4 часа, 85—90°) выделено 6,8 г (51 % теории) гептадиен-3,5-она-2 (IX) с т. кип. 79—80°/18 мм; n_D^{20} 1,5182.

Найдено %: С 76,50; 76,59; Н 9,08; 9,17
C₇H₁₀O. Вычислено %: С 76,38; Н 9,15

Получение нонатриен-3,5,7-она-2 (X). Аналогичным путем из 8,5 г ацетала сорбинового альдегида (IV) при конденсации с изопропенилэтиловым эфиром и омылении продукта реакции (1 час, 80—90°) получено 4,2 г (62 % теории) нонатриен-3,5,7-она-2-(X) с т. кип. 62—64°/0,2 мм; n_D^{20} 1,5453. $\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) 229,5 (lg ϵ 4,05) и 316 (lg ϵ 4,23) м μ .

Его 2,4-динитрофенилгидразон плавился при 170—172° (из этанола-этилацетата); $\lambda_{\text{макс}}$ (в изооктане) 316 и 404 м μ .

Найдено %: С 56,52; 56,53; Н 5,02; 4,97; N 18,26; 18,29
C₁₅H₁₆O₄N₄. Вычислено %: С 56,93; Н 5,10; N 17,72

При исчерпывающем гидрировании кетона (X) в присутствии палладия на сернокислом стронции поглотилось 3 моля водорода, и получен нонанон-2,

семикарбазон которого плавился при 120—120,5° (из водного метанола), что отвечает литературным данным ⁽⁷⁾.

Получение ундекатетраен-3,5,7,9-она-2 (XI). Аналогично описанному выше из 9,8 г ацеталь октатриен-2,4,6-аля получено 5,2 г (64% теории) ундекатетраен-3,5,7,9-она-2 (XI) с т. кип. 94—96°/0,4 мм; т. пл. 101—103° (из петролейного эфира) ⁽⁸⁾. $\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле) 243,5 ($\lg \epsilon$ 3,85) и 351 ($\lg \epsilon$ 4,62) м μ .

Полученный из него 2,4-динитрофенилгидразон плавился при 163—164° (из метанола-этилацетата).

Найдено %: N 16,67; 16,72
C₁₇H₁₈O₄N₄. Вычислено %: N 16,37

При исчерпывающем гидрировании кетона (XI) поглотилось 4 моля водорода и получен ундеканон-2, семикарбазон которого плавился при 122—123,5° (из водного метанола) ⁽⁷⁾.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Назаров и др., ДАН, **114**, 331, 1029 (1957); И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ДАН, **118**, 716 (1958). ² R. Kuhn, M. Hoiffer, Ber., **63**, 2164 (1930); F. G. Fischer, K. Hultzsch, W. Flaig, Ber., **70**, 370 (1937). ³ И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 238. ⁴ R. J. Hoaglin, D. H. Hirsch, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3468 (1949); O. Isler et al., Helv. Chim. Acta, **39**, 249, 259 (1956). ⁵ И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ДАН, **117**, 823 (1957). ⁶ F. G. Fischer, O. Wiedemann, Lieb. Ann., **513**, 251 (1934). ⁷ A. Haller, A. Lassieur, C. R., **150**, 1013 (1910). ⁸ F. G. Fischer, H. Schulze, Ber., **75 B**, 1467 (1942).

А. М. РУБИНШТЕЙН, Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ и К. И. СЛОВЕЦКАЯ

ХЕМОСОРБЦИЯ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА КАТАЛИЗАТОРАХ— ФЕРРОАЛЮМОГЕЛЯХ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 19 IV 1958)

Для характеристики активности и избирательности окисных катализаторов в качестве эталона часто используют реакцию разложения изопропилового спирта. Эта реакция может идти по двум направлениям: дегидратационному (например, на Al_2O_3) и дегидрогенизационному (например, на металлах или окисях, в том числе на Fe_2O_3). Подобное исследование, составляющее предмет отдельного сообщения, было проведено в нашей лаборатории с ферроалюмогелями. Представляло интерес поэтому исследовать адсорбцию изопропилового спирта на катализаторах $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, на которых протекают эти обе реакции, что и было сделано в данной работе. Исследование проводилось вакуумным методом на весах Мак-Бена при 30° . Исходные образцы готовились совместным осаждением $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 10% водным раствором NH_4OH . Полученные осадки промывали, сушили и формовали в виде таблеток (диаметр 1,2—1,3 мм). Отдельные порции этих катализаторов нагревали в течение 7 час. при 400 и 600° . Перед опытами образцы откачивали до давления 10^{-5} мм рт. ст. и температуре 300° . В аналогичных условиях эвакуировались навески тех же образцов, которые затем подвергались прокаливанию на воздухе при 1250° в тигельной печи для определения потери веса. При этом убыль в весе относилась за счет удаления структурной воды, содержание которой в опытных образцах представлено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание Fe_2O_3 , мол. %	8	18	32	40	46	57
Содержание H_2O , вес. %						
при 400°	5,1	3,5	2,6	2,2	2,13	1,93
при 600°	1,3	1,2	—	0,9	—	0,7

Поскольку не были известны молекулярные площадки и поведение $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на исследуемых катализаторах, величины удельной поверхности

Таблица 2

	Содержание Fe_2O_3 , мол. %											
	8		18		32		40		46		57	
Температура обработки, $^\circ\text{C}$	400	600	400	600	400	600	400	600	400	600	400	600
Удельная поверхность s , $\text{м}^2/\text{г}$	360	215	350	200	320	160	280	150	270	160	260	120
Концентрация ОН-групп, $\mu\text{экв}/\text{м}^2$	15,6	6,7	11,1	6,6	9,0	—	8,8	6,8	8,8	—	8,2	4,9
Доля хемосорбции a_x , $\mu\text{мол}/\text{м}^2$	3,5	4,5	3,5	4,9	3,8	4,4	4,3	4,3	4,0	4,1	4,2	4,0
Площадка ω_0 , \AA^2	48	39	49	37	45	40	41	41	45	42	43	42

образцов рассчитывали методом БЭТ по изотермам адсорбции паров бензола при 20°, принимая площадку, приходящуюся на одну молекулу в плотном монослое, равной 41 Å². Из этих изотерм были рассчитаны диаметры и общий объем пор для каждого образца. Измерения показали, что все исследованные образцы обладают сравнительно широкими порами порядка 60—100 Å, исключение составляли прокаленные при 400° образцы, содержащие 8 и 46 мол. % Fe₂O₃, у которых диаметр пор был несколько меньше—около 50 Å. Значения удельной поверхности приведены в табл. 2.

В опытах с абсолютным *n*-C₃H₇ОН исследовалось влияние состава и условий термической обработки катализаторов на его адсорбцию. На рис. 1 приведены опытные изотермы адсорбции и десорбции *n*-C₃H₇ОН на катализаторах различным соотношением Fe₂O₃ и Al₂O₃, прокаленных при 400 и 600°. Черными точками обозначена десорбция. Из рис. 1 видно, что изопропиловый спирт при 30° хемосорбируется на поверхности всех исследуемых образцов. Состав катализаторов мало влияет на величины хемосорбции, которая гораздо сильнее зависит от величины их удельной поверхности. Это указывает на то, что в поверхностном слое катализатора имеется либо только один компонент, либо оба компонента, в одинаковой мере хемосорбирующие изопропиловый спирт. Однако первое предположение оказывается несостоятельным, поскольку катализаторы готовились совместным осаждением. Второе предположение подтверждается данными фазового анализа, показавшего, что компоненты катализаторов растворены друг в друге, образуя две фазы твердых растворов: 1) до 8 мол. % Fe₂O₃ в Al₂O₃ и 2) до 25 мол. % Al₂O₃ в Fe₂O₃. Рис. 1 показывает также, что повышение температуры прокаливания каждого из катализаторов приводит к уменьшению как общей адсорбции *n*-C₃H₇ОН, так и хемосорбированного количества его. Последнее обстоятельство следует учитывать при выяснении природы хемосорбции, поскольку при более жесткой термической обработке а) уменьшается содержание воды и б) уменьшается удельная поверхность каждого катализатора. Необходимо обсудить вопрос, на каких поверхностных группах происходит хемосорбция.

В 1950 г. Киселевым с сотр. (1) была обнаружена необратимая сорбция C₃H₇ОН силикагелем вследствие образования поверхностного эфира. В работе Топчиевой и Баллод (2) было установлено, что метиловый спирт при взаимодействии с окисью алюминия и алюмосиликатным катализатором образует аналогичные поверхностные соединения за счет поверхностной реакции с гидроксильными группами по схеме: C₃H₇ОН + Н—О—Al <=> H₂O + C₃H₇—О—Al <.

Теренин с сотр. (3,4), позднее Бабушкин с сотр. (5,6), исследуя инфракрасные спектры веществ, адсорбированных на стеклах, силикагеле и окиси алюминия, показали, что при адсорбции спиртов наблюдается исчезновение частоты, характеризующей невозмущенные гидроксильные группы, и возникновение частоты, характеризующей связь С—О—М в объемных алко-

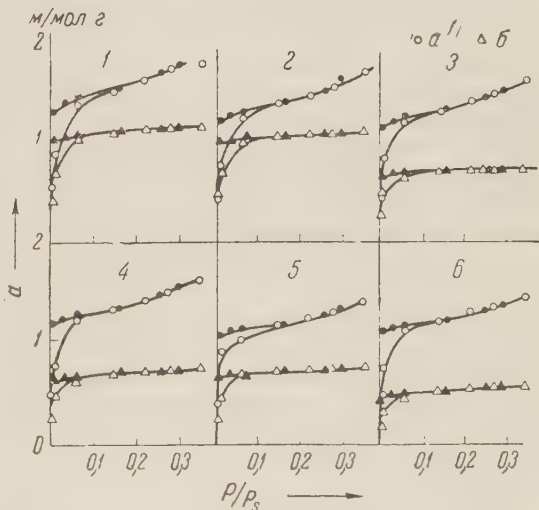


Рис. 1. Изотермы сорбции изопропилового спирта на катализаторах Fe₂O₃·Al₂O₃. Содержание Fe₂O₃ в катализаторе (в мол. %). 1 — 8, 2 — 18, 3 — 32, 4 — 40, 5 — 46, 6 — 57. Температура прокаливания: а — 400°, б — 600°

голятах. Оптическими методами было также обнаружено образование поверхностного комплекса за счет водородной связи $M-O-H$. В ис-



следованном нами случае прочная адсорбция $i-C_3H_7OH$ указывает на образование поверхностного алкоголята типа: $R-O-Me$, — который в условиях катализа (при повышении температуры) может разлагаться, давая пропилен.

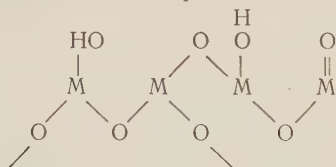
Таким образом, можно заключить, что при комнатной температуре на поверхности катализаторов протекает химическая адсорбция изопропилового спирта, с образованием поверхностных алкогольатов.

При рассмотрении механизма хемосорбции изопропилового спирта мы исходили из предположения, что на поверхности катализатора выступают гидроксильные группы. Очевидно, что концентрация ОН-групп на поверхности зависит от состава объемной фазы и термической обработки. Из табл. 1 видно, что содержание воды в катализаторе убывает с ростом температуры обработки и с ростом содержания Fe_2O_3 , причем количество воды убывает быстрее, чем величина удельной поверхности (ср. с табл. 1 и 2). Это указывает на то, что концентрация ОН-групп на единицу поверхности катализатора при этих изменениях уменьшается. При этом, казалось бы, должно происходить и уменьшение доли химической адсорбции. Исходя из кинетики десорбции, долю хемосорбции мы оценивали по той части сорбированного количества спирта, которая не удаляется путем эвакуирования образцов при комнатной температуре и давлении $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение 2 час. Это количество рассчитывалось на единицу поверхности для того, чтобы исключить фактор самой величины поверхности, меняющейся как при термической обработке, так и в зависимости от содержания Fe_2O_3 в катализаторе.

В табл. 2 приведены значения доли хемосорбции (α_x) и величины концентрации ОН-групп, рассчитанные при допущении, что вся вода находится на поверхности в виде ОН-групп. В эту таблицу включены также значения ω_0 площадок, занимаемых молекулой изопропанола в монослое на поверхности катализатора. Эти значения вычислялись по формуле $\omega_0 = \frac{s}{a_m N}$, где s — величина удельной поверхности катализатора, вычисленная по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции паров бензола, N — число Авогадро, а a_m — емкость монослоя хемосорбированного изопропанола, рассчитанная по этому же уравнению для десорбционной ветви изотермы сорбции $i-C_3H_7OH$.

Из табл. 2 видно, что количество хемосорбированного изопропанола практически остается неизменным около $4 \mu\text{мол}/\text{м}^2$ и в первом приближении не зависит от состава и температуры обработки. Подобным же образом, концентрация ОН-групп на образцах, прокаленных при 600° , тоже не зависит от состава и составляет $6,7 \mu\text{экв}/\text{м}^2$. В то же время эта концентрация у образцов, прогретых при 400° , убывает с ростом содержания Fe_2O_3 и оказывается большей, чем у аналогичных образцов, прокаленных при 600° . Это свидетельствует, вероятно, о том, что на поверхности катализатора имеется достаточное количество гидроксильных групп для того, чтобы протекала хемосорбция. Если сопоставить эффективные площади поперечного сечения молекулы изопропанола (40 \AA) и ОН-группы (12 \AA), можно заключить, что даже при удалении 60% поверхностных ОН-групп, обволакивающих плотным монослоем частицы катализатора, хемосорбируемый изопропиловый спирт может покрыть всю поверхность, поскольку сечение молекулы спирта в три раза превышает поперечное сечение ОН-группы. В литературе приводится также величина емкости 1 м^2 для насыщения ОН-группами $\alpha = 13 \mu\text{экв}/\text{м}^2$ для поверхности кристаллического кварца и кремнезема (?). Только для одного образца наблюдается превышение этой величины. В остальных случаях вычисленные значения емкости меньше $13 \mu\text{ экв}/\text{м}^2$, поэтому для большинства

образцов характерно наличие на поверхности не только гидроксильных групп, но и кислородных атомов, присоединенных к металлу по схеме:



Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. М. Джигит, Н. Н. Микос-Авгуль, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, **70**, 441 (1950). ² К. В. Топчиева, А. П. Баллод, ДАН, **75**, 247 (1950). ³ А. Н. Теренин, Н. Г. Ярославский, ДАН, **66**, 885 (1949). ⁴ А. Н. Теренин, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 206. ⁵ А. А. Бабушкин, Л. А. Игнатьева, Н. Н. Григорьев, там же, стр. 246. ⁶ А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, ДАН, **110**, 581 (1956). ⁷ А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Колл. журн., **19**, 562 (1957).

Г. М. БУДОВ и В. В. ЛОСЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА АМАЛЬГАМЕ ЦИНКА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 IV 1958)

Основная трудность, с которой приходится сталкиваться при изучении процессов анодного растворения и электроосаждения металлов, связана с тем, что для многих металлов скорость собственно электрохимической стадии, а именно стадии разряда — ионизации реагирующих частиц, настолько велика, что в обычных условиях скорость всего процесса, как правило, лимитируется стадией переноса реагирующих частиц к поверхности электрода или продуктов реакции от электрода. Естественно, что снятые в этих условиях стационарные поляризационные кривые не отражают непосредственно кинетических закономерностей стадии ионизации и разряда. Поэтому для изучения механизма быстрых электродных процессов особое значение приобретает измерение одного из важных параметров, характеризующих стадию ионизации и разряда, а именно тока обмена, в таких условиях, когда можно исключить влияние всех других стадий, кроме собственно электрохимической, на кинетику электродного процесса. Рассмотрим кинетические закономерности процессов ионизации и разряда на примере реакции анодного растворения амальгамы металла в растворе, содержащем простые ионы того же металла: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$. На основании теории замедленного разряда ⁽¹⁾ зависимость плотности тока от потенциала при анодной поляризации выражается уравнением*

$$i = k' C_a e^{\beta F \varphi / RT} - k'' C_p e^{-\alpha F \varphi / RT}, \quad (1)$$

где C_a и C_p — объемные концентрации амальгамы и раствора, α и β — коэффициенты переноса, причем принято $\alpha + \beta = n$. При равновесном потенциале φ_p скорости анодного и катодного процессов равны току обмена:

$$i_0 = k' C_a e^{\beta F \varphi_p / RT} = k'' C_p e^{-\alpha F \varphi_p / RT}. \quad (2)$$

Если учесть отличие концентраций у поверхности от соответствующих объемных значений при больших i , получаем из уравнений (1) и (2):

$$i = i_0 \left[(1 - i/i_d^a) e^{\beta F \Delta \varphi / RT} - (1 + i/i_d^k) e^{-\alpha F \Delta \varphi / RT} \right], \quad (3)$$

где i_d^a и i_d^k — анодный и катодный предельные токи, $\Delta \varphi = \varphi - \varphi_p$. Путем сочетания (2) с уравнением Нернста нетрудно получить выражение для зависимости тока обмена от концентраций амальгамы и раствора**

$$i_0 = k C_a^{\alpha/n} \cdot C_p^{\beta/n}. \quad (4)$$

Как видно из (4), путем измерения i_0 при различных концентрациях амальгамы и раствора можно найти характеризующие замедленную стадию коэф-

* Принято допущение, что суммарная электродная реакция состоит из ряда последовательных одноэлектронных стадий, причем наиболее медленная из этих стадий лимитирует скорость всей реакции ^(2,3). Предполагается также, что в растворе присутствует избыток индифферентного электролита, и, следовательно, можно не учитывать наличия ψ_1 -потенциала ⁽¹⁾ и считать коэффициенты активности ионов металла постоянными.

** Уравнение такого типа было впервые получено для реакции разряда ионов водорода и ионизации атомов водорода ⁽¹⁾. Уравнение (4) отличается от обычно применяемых выражений для зависимости тока обмена от концентраций амальгамы и раствора ^(4,5) тем, что последние выведены в предположении, что замедленной стадией электродного процесса является одновременное отщепление n электронов и принята нормировка $\alpha + \beta = 1$, тогда как в приведенном выше выводе принято $\alpha + \beta = n$. Нетрудно убедиться, что физический смысл коэффициентов α и β в обоих случаях неодинаков ^(2,3).

коэффициенты α и β , которые в случае быстрого электродного процесса не могут быть определены непосредственно из обычных поляризационных кривых. Кроме того, определение параметров i_0 , α и β , в сочетании с измерением предельных токов, позволяет рассчитать полную поляризационную кривую, выражаемую уравнением (3), которое учитывает не только медленность стадий разряда — ионизации, но и концентрационную поляризацию.

Для измерения токов обмена на амальгамных электродах наряду с различными нестационарными методами (переменноточный (^{4,6-8}) гальваностатический (^{9,10}) и потенциостатический (^{11,12})) применяется также метод радиоактивных индикаторов (^{13,14}). Последний метод отличается тем, что измерения тока обмена производятся в условиях, максимально приближенных к равновесным*.

Целью настоящей работы является измерение токов обмена на амальгаме цинка методом радиоактивных индикаторов в сочетании с поляризационными измерениями и определением анодного и катодного предельных токов. Такое сочетание дает возможность четко выделить тот интервал концентраций амальгамы и раствора, в котором скорость обмена лимитируется стадией разряда — ионизации, а не диффузией радиоактивных частиц, и, кроме того, позволяет сопоставить экспериментальные поляризационные кривые с рассчитанными по уравнению (3) с использованием параметров i_0 , α , β и i_d , определенных в идентичных экспериментальных условиях.

Нами была использована описанная ранее методика (²) с некоторыми усовершенствованиями**. Измерения тока обмена проводились в атмосфере азота при 25°C в интервале концентраций амальгамы 0,00008—0,97 М, в растворах 0,0001—0,20 М ZnSO_4 , подкисленных H_2SO_4 (0,005 М), с добавкой MgSO_4 для сохранения постоянной ионной силы (2 М). Предварительные измерения показали, что ток обмена в широкой области концентраций ZnSO_4 (0,01—0,20 М) мало зависит от числа оборотов мешалки (200—500 об/мин). Наблюдавшееся при увеличении скорости перемешивания небольшое увеличение тока обмена обусловлено, по-видимому, возрастанием поверхности амальгамы. Все опыты были проведены при скорости перемешивания 400 об/мин.

Результаты измерений тока обмена, а также анодного и катодного предельных токов представлены на рис. 1 и 2. Наклоны прямых $\lg i_d^a - \lg C_a$ и $\lg i_d^k - \lg C_p$ равны соответственно 0,96 и 0,97, т. е. предельные токи прямо пропорциональны соответствующим концентрациям. Как видно из рис. 1 и 2, кривые $\lg i_0 - \lg C_a$ и $\lg i_0 - \lg C_p$ состоят из двух участков с различными наклонами, причем в области низких концентраций коэффициенты наклона близки к единице, и соответствующие участки параллельны прямым для предельных токов. По-видимому, в этой области концентраций скорость перехода радиоактивных частиц в раствор лимитируется не стадией разряда — ионизации, а диффузией этих частиц и соответствующие опытные значения i_0 занижены по сравнению с истинными токами обмена. При более высоких концентрациях наблюдается более медленный рост тока обмена с концентрацией: при увеличении концентрации ZnSO_4 от 0,01 до 0,20 М (при $C_a = 0,13$ М) ток обмена возрастает от 2,8 до 22,5 ма/см²; при увеличении концентрации амальгамы от 0,013

* Конечно, в случае очень высоких токов обмена даже при интенсивном перемешивании амальгамы и раствора может нарушиться равномерное распределение радиоактивных частиц в обеих фазах, которое является основным условием правильного измерения тока обмена; при этом может оказаться, что измеряемая на опыте скорость перехода радиоактивных частиц через поверхность раздела фаз будет определяться скоростью диффузии этих частиц внутри одной из фаз (¹⁴).

** В ячейку была введена стеклянная магнитная мешалка пропеллерного типа для перемешивания амальгамы и раствора, а также бюретка с приспособлением для предварительного насыщения азотом добавляемых порций раствора. С одной порцией амальгамы, меченной радиоактивным изотопом Zn^{65} , можно было измерять несколько значений токов обмена, отвечающих различным концентрациям раствора или различным температурам.

до 0,970 М (при $C_p = 0,025$ М) ток обмена возрастает от 2,9 до 8,3 ма/см². В этой области концентраций из наклонов прямых $\lg i_0 - \lg C_a$ и $\lg i_0 - \lg C_p$ по уравнению (4) нами найдены коэффициенты $\alpha = 0,52 \pm 0,04$ и $\beta = 1,40 \pm 0,05$.

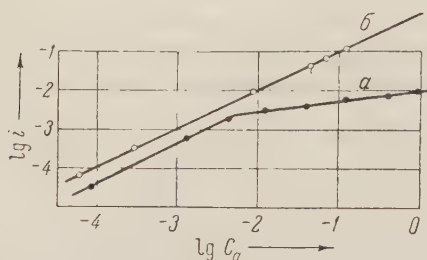


Рис. 1. Зависимость тока обмена (а) и анодного предельного тока (б) от концентрации амальгамы при концентрации $C_p = 0,025$ М $ZnSO_4$

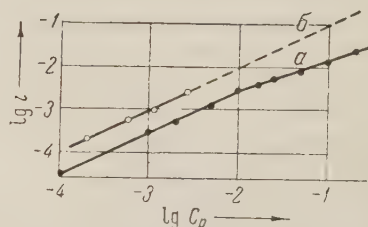


Рис. 2. Зависимость тока обмена (а) и катодного предельного тока (б) от концентрации $ZnSO_4$ при концентрации $C_a = 0,13$ М Zn

Полученные нами значения токов обмена удовлетворительно согласуются с данными В. А. Плесскова и Н. Б. Миллер (¹³), однако несколько ниже величин, найденных другими авторами при помощи нестационарных методов (^{4, 6, 9, 10, 11})*. Значения коэффициентов переноса α и β хорошо согласуются с данными Геришера (⁴). Близость суммы экспериментальных значений α и β к 2, а также независимость величины i_0 от скорости перемешивания раствора свидетельствуют о том, что в этой области концентраций скорость обмена лимитируется стадией разряда — ионизации, а не диффузией радиоактивных частиц. Этот вывод подтверждается результатами изучения температурной зависимости тока обмена

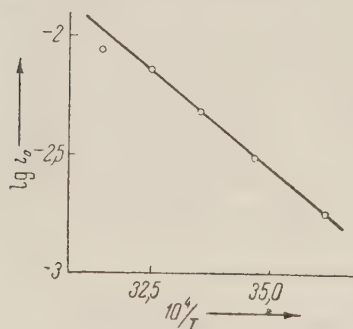


Рис. 3. Зависимость тока обмена от температуры при $C_p = 0,025$ М $ZnSO_4$ и $C_a = 0,13$ М Zn

для двух концентраций амальгамы (при $C_p = 0,025$ М), соответствующих разным участкам кривой $\lg i_0 - \lg C_a$ (рис. 1). На рис. 3 изображена зависимость $\lg i_0 - 1/T$ для $C_a = 0,13$ М в интервале 3—45°. Вычисленная из наклона этой прямой энергия активации составляет 7,4 ккал, тогда как для концентрации $C_a = 0,00013$ М, соответствующей диффузионной области, энергия активации составляет примерно 5 ккал.

Наряду с измерениями тока обмена мы снимали в этой же ячейке и при том же режиме перемешивания поляризационные кривые. На рис. 4 результаты этих измерений представлены в виде кружков и крестиков и кроме того нанесены соответствующие этим концентрациям токи обмена**; сплошными линиями нанесены теоретические поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению (3) с использованием найденных нами значений i_0 , коэффициентов α и β , а также предельных токов***. Как видно из рис. 4, экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретическими кривыми.

* Возможно, что эти расхождения обусловлены различиями в анионном составе и ионной силе применявшихся растворов.

** Значения i_0 , отвечающие разбавленным амальгамам, определены экстраполяцией того участка кривой $\lg i_0 - \lg C_a$ (рис. 1), который отвечает кинетической области.

*** Для расчета анодных кривых было использовано приближенное уравнение, полученное из уравнения (3):

$$i = i_d^a \frac{e^{\beta F \Delta \varphi / RT} - e^{-\alpha F \Delta \varphi / RT}}{i_d^a / i_0 + e^{\beta F \Delta \varphi / RT}} \quad (5)$$

Это является дополнительным подтверждением того, что использованные при расчетах величины i_0 , α и β (найденные независимым радиохимическим методом) являются достоверными, т. е. действительно характеризуют стадию разряда — ионизации, и не искажены в заметной степени диффузионными эффектами.

Анализ уравнения (5) для анодных поляризационных кривых показывает, что в случае кривой 3 $i_a^0/i_0 \sim 0,1$ и первый член в знаменателе мал по сравнению со вторым (скорость анодного процесса лимитируется диффузией), тогда как для кривой 1 $i_a^0/i_0 \sim 10$ и при не очень высоких $\Delta\phi$ можно отбросить второй член в знаменателе (лимитирующей стадией является уже разряд — ионизация). Следовательно, только за счет увеличения концентрации амальгамы (примерно в 200 раз), при прочих равных условиях, произошел переход из диффузионной области в кинетическую. Этот эффект обусловлен различной зависимостью тока обмена и анодного предельного тока от концентрации амальгамы C_a : в то время, как предельный ток линейно зависит от C_a , ток обмена возрастает с увеличением C_a гораздо медленнее (уравнение (4) и рис. 1)*. Как явствует из полученных нами результатов, этот эффект может быть использован для такого подбора концентраций реагирующих веществ, при котором можно существенно уменьшить влияние диффузионной стадии на скорость быстрых электродных процессов, и в частности на измерение тока обмена.

Выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов данной работы.

Институт электрохимии Академии наук СССР
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
29 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952.
- ² В. В. Лосев, ДАН, **100**, 111 (1955); Тр. Инст. физ. хим., в. 6, 20 (1957).
- ³ В. В. Лосев, А. М. Хопин, Тр. 4-го электрохимического совещания (в печати).
- ⁴ Н. Gerischer, Zs. phys. Chem., **202**, 292, 302 (1953).
- ⁵ А. Г. Стромберг, ЖФХ, **29**, 409 (1955).
- ⁶ Б. В. Эршлер, К. И. Розенталь, Тр. совещ. по электрохимии, 1953, стр. 446.
- ⁷ J. E. B. Randles, K. W. Somerton, Trans. Farad. Soc., **48**, 951 (1952).
- ⁸ G. C. Barker, R. L. Faircloth, A. W. Gardner, Nature, **181**, 247 (1958).
- ⁹ P. Delahay et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2486, 4205 (1953); **76**, 874 (1954); **77**, 6448 (1955).
- ¹⁰ Н. Gerischer, Zs. Elektrochem., **59**, 604 (1955); Zs. Phys. Chem., **10**, 264 (1957).
- ¹¹ Н. Gerischer, W. Vielstich, Zs. Phys. Chem., **3**, 16 (1955); **4**, 10 (1955).
- ¹² W. Vielstich, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1874 (1957).
- ¹³ Н. Б. Миллер, В. А. Плесков, ДАН, **74**, 323 (1950); Тр. совещ. по электрохимии, 1953, стр. 165.
- ¹⁴ S. Froberg, Acta Chem. Scand., **7**, 764 (1953); **8**, 412, 961 (1954); **10**, 490 (1956).
- ¹⁵ В. В. Лосев, ЖФХ, **30**, 1402 (1956).

* Подобное явление может, по-видимому, приводить к переходу от обратимых волн к необратимым при снятии анодных полярограмм на амальгамах (¹⁵).

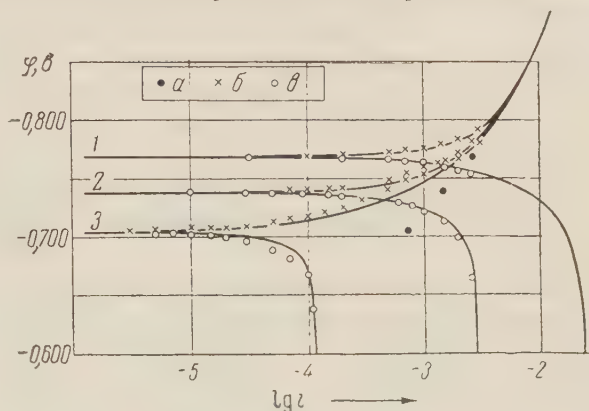


Рис. 4. Поляризационные кривые для различных концентраций амальгамы: 1 — $C_a = 0,026 \text{ M Zn}$, 2 — $C_a = 0,0029 \text{ M Zn}$, 3 — $C_a = 0,00011 \text{ M Zn}$ ($C_p = 0,025 \text{ M ZnSO}_4$). α — ток обмена, β — точки катодной ветви поляризационной кривой, θ — точки анодной ветви поляризационной кривой. Сплошные кривые рассчитаны по уравнению (3)

Ф. И. ВИЛЕСОВ, Б. Л. КУРБАТОВ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОИОНИЗАЦИИ И ФОТОДИССОЦИИАЦИИ ПАРОВ АМИНОВ

При наших измерениях потенциалов фотоионизации паров органических соединений (¹) предполагалось, что под действием облучения молекул длина волны в вакуумной ультрафиолетовой области спектра происходит элементарная фотоионизация молекулы с отрывом электрона.

С другой стороны, известно, что при облучении молекулярных паров коротковолновой радиацией до 1050 Å (энергия кванта 11,8 эв) происходит также фотодиссоциация молекул, которая исследовалась в ряде работ (см., например, (²)).

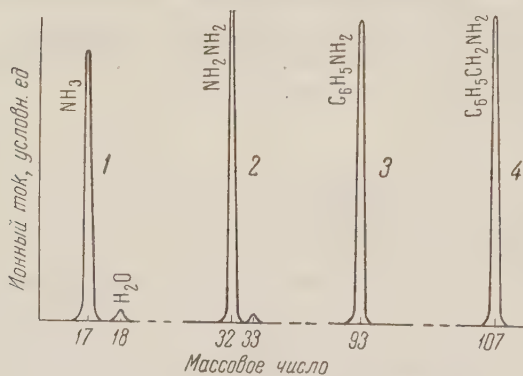
Для детального исследования этих процессов нами был изготовлен масс-спектрометр 90-градусного типа с радиусом средней траектории ионов 126 мм*. Развертка по массам была автоматической — экспоненциальной с регистрацией спектра самописцем типа ПС-01. Ионный источник сконструирован был таким образом, что можно было производить ионизацию исследуемого газа отдельно электронами или фотонами, или обоими одновременно. Электронный пучок, как обычно, был направлен вдоль щели ионного источника, фотонный пучок был перпендикулярен щели.

При явно невыгодном облучении пространства ионизационной камеры неразложенным светом водородной лампы (разрядный ток 2а, напряжение 1000 в) через окошко из LiF (прозрачное до 1050 Å) ионный ток на коллекторе был порядка 10^{-13} — 10^{-14} , а при давлении исследуемого газа в ионном источнике 10^{-4} — $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Были исследованы следующие газообразные амины: аммиак NH_3 , гидразин $\text{NH}_2\text{—NH}_2$, бензиламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$. Полученные при облучении масс-спектры этих соединений представлены на рис. 1. В них обнаруживается только элементарная фотоионизация молекул по схеме:



Рис. 1. Масс-спектры аминов, полученные ионизацией светом. 1 — аммиак, 2 — гидразин, 3 — анилин, 4 — бензиламин.



Этот результат подтверждает наше предположение, что в работе (¹) наблюдавшиеся фотоионизационные токи были действительно обусловлены

* Магнит был любезно предоставлен проф. Н. И. Ионовым, которому мы выражаем свою глубокую признательность за дружескую помощь.

только элементарной фотоионизацией молекул, и что, во всяком случае, процессы ионизации с распадом типа



были мало вероятны (меньше чем 1% от основного процесса).

Если облучать пары анилина и бензиламина не фотонами, а электронами с энергией около 11,5 эв, то наблюдаются более сложные масс-спектры, обусловленные процессами распада молекул на ионы.

Отсюда следует, что применение даже не монохроматического фотонного пучка более пригодно при производстве масс-спектрометрических анализов

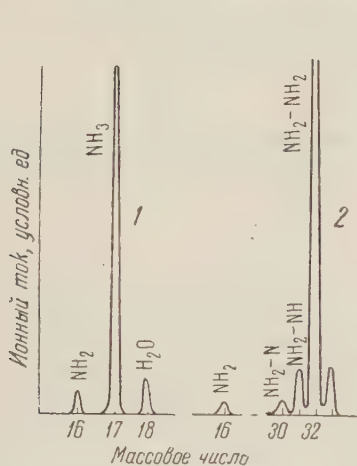


Рис. 2. Масс-спектры радикалов при фотодиссоциации под действием света. 1 — аммиак, 2 — гидразин.

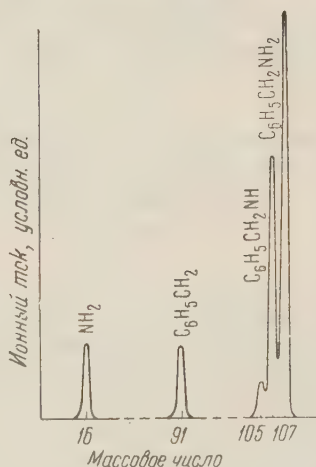


Рис. 3. Масс-спектры радикалов при фотодиссоциации бензиламина.

сложных органических соединений и их смесей, чем применение электронного пучка.

Применение монохроматического света, позволяющего определять потенциалы ионизации с точностью 0,02—0,03 эв, даст возможность вести дополнительный анализ по порогам фотоионизации и таким образом идентифицировать даже различные изомеры.

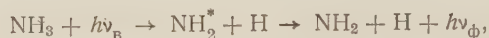
Проведенное нами исследование фотодиссоциации выполнялось следующим образом. Сначала регистрировался масс-спектр паров исследуемого вещества при большой энергии электронов без оптического возбуждения. Затем энергия электронов уменьшалась до величины, когда исчезали все пики, обусловленные радикалами, и включалось облучение водородной лампой. При этом в масс-спектре появлялись пики радикалов, образованных фотодиссоциацией молекул с последующей ионизацией их электронным ударом. На рис. 2, 3 представлены соответствующие спектры, полученные для паров аммиака, гидразина, анилина и бензиламина.

А м м и а к. На рис. 2 (спектр 1) видны два пика с массами 17 и 16, что соответствует ионам NH_3^+ и NH_2^+ , следовательно, наряду с фотоионизацией молекулы идет процесс ее фотодиссоциации по схеме



Г и д р а з и н. В случае гидразина (рис. 2, спектр 2) наблюдается интенсивный пик, соответствующий радикалу $\text{NH}_2\text{—NH}$, и слабые пики, соответствующие радикалам NH_2 и $\text{NH}_2\text{—N}$, что свидетельствует о большей вероятности отрыва атома водорода, чем развала молекулы пополам по более слабой связи N—N (³).

Фотодиссоциация аммиака и гидразина ранее была исследована в работе Неуймина и Теренина (2), где было показано, что имеют место процессы

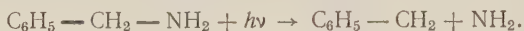


При этом отмечалось, что флуоресценция радикала NH_2 в случае гидразина значительно слабее, чем в случае аммиака, что согласуется с полученными в данной работе масс-спектрами гидразина.

Б е н з и л а м и н. Из рис. 3 видно, что имеется интенсивный пик с массовым числом 106, соответствующий иону $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{NH}^+$, образовавшемуся, очевидно, при фотодиссоциации по схеме:



Кроме того, имеются более слабые пики с массами 16 и 91, которые обусловлены ионизованными радикалами $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2$ и NH_2 , получившимися, очевидно, при фотолизе бензиламина по схеме:



А н и л и н. При исследовании паров анилина фотодиссоциации его на какие-либо радикалы не было обнаружено. Нами были предприняты неоднократные попытки по примеру работы (2) получить спектр флуоресценции радикала NH_2^+ при облучении паров бензиламина и анилина светом мощной водородной лампы через окно из LiF. Однако нами не было получено положительного результата. Отсутствие фотодиссоциации с возбуждением радикала NH_2 можно объяснить тем, что бензольное кольцо, имеющее большое число колебательных степеней свободы, отсасывает избыточную энергию, поглощенную связью $\text{C} - \text{NH}_2$, а также дезактивирует возбужденную частицу NH_2 . Такой отвод энергии особенно значителен в случае молекулы анилина, в котором группа NH_2 непосредственно соединена с бензольным кольцом. Наличие радикала NH_2 в масс-спектре бензиламина свидетельствует о происходящем здесь отрыве радикала NH_2 , что связано с тем фактом, что группа CH_2 является, как известно, изолирующей и препятствует непосредственной передаче энергии от NH_2 и связи $\text{C} - \text{NH}_2$ в бензольное кольцо. При соответствующем мощном облучении удается в парах бензиламина наблюдать появление возбужденного радикала NH_2 по его спектру флуоресценции.

Кроме того, данная точка зрения хорошо согласуется с малым квантовым выходом фотоионизации вблизи порога для этих молекул (3—5%) по сравнению с молекулами других соединений (30—50%).

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
30 V 1958]

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, ДАН, **115**, № 4 (1957). ² Г. Г. Неуймин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. физ., № 4, 529 (1936). ³ А. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двуатомных молекул, ИЛ, 1949.

Академик В. А. КАРГИН, Н. Ф. БАКЕЕВ и Х. ВЕРГИН

О ВОЗНИКНОВЕНИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ

На основании экспериментальных данных, полученных в последнее время различными авторами, было сделано предположение о том, что существующие представления о структуре аморфных полимеров в виде хаотически перепутанных, изогнутых цепей не соответствуют реальной структуре аморфных полимеров. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский⁽¹⁾ считают, что молекулярное расположение цепей в аморфных полимерах может быть построено, как правило, либо из развернутых цепей, собранных в пачки, либо из свернутых на себя глобул. Особенности физических и механических свойств аморфных полимеров могут быть легко объяснены, исходя из такой модели.

Существование молекулярных пачек, образованных параллельным соединением развернутых цепей, для аморфных полимеров было показано на примере полиакриловой кислоты и ее солей в работе⁽²⁾.

В настоящей работе было предпринято электронномикроскопическое исследование структуры некоторых аморфных полимеров, обладающих различным строением молекулярных цепей. В качестве объектов были изучены полимеры мышьяка (сальварсан), полиакриламид и сополимер на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты. Таким образом, были исследованы полимеры, содержащие различные полярные группы в цепи и, следовательно, обладающие различными внутри- и межмолекулярными силами взаимодействия.

Образцы для исследования готовились нанесением раствора полимера на пленку-подложку с последующим испарением растворителя. Концентрации растворов брались в пределах от 0,01 до 0,0001%. Исследования проводились при прямом электроннооптическом увеличении 18 000—20 000×.

Электронномикроскопические исследования показали, что сальварсан, полиакриламид и сополимер на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты образуют в разбавленных растворах отдельные вторичные агрегаты в виде упомянутых выше молекулярных пачек различного размера и формы. Электронные микрофотографии таких пачек представлены соответственно на рис. 1а, 2а и 3а.

Для сальварсана и полиакриламида мы наблюдаем образование геометрически правильных структур в виде прямолинейно ограниченных молекулярных пачек. Замечательна внешне правильная форма таких пачек. Размеры их обусловлены, естественно, величиной молекулярного веса и силами межмолекулярного взаимодействия. Для сальварсана, на основании поперечных размеров молекулярных пачек, размеров отдельных цепей и расстояния между ними (в предположении наиболее плотной упаковки), мы получаем, что одна пачка состоит из 10—50 молекулярных цепей. Однако, учитывая то обстоятельство, что мы исходим из плоскостного изображения, и что пачка обладает, естественно, объемными размерами, мы можем предположить, по крайней мере, квадратичное значение числа цепей внутри пачки.

Полученные данные показывают, что пачка, составленная из параллельно расположенных молекулярных цепей, сохраняет гибкость, присущую отдель-

ной изолированной цепи. Об этом свидетельствует тот факт, что пачка на некотором расстоянии теряет прямолинейность в направлении, претерпевая согласованный поворот на определенный угол. Эти повороты осуществляются не путем постепенного, плавного изгиба пачки, а носят скорее «шарнирный» характер. Возникновение таких поворотов можно представить себе только как результат высокой упорядоченности в расположении молекулярных цепей. Действительно, процесс упорядочения цепей будет приводить к возникновению напряжений внутри пачки за счет теплового движения отдельных макромолекул. В результате в пачке будут накапливаться напряжения, которые и приведут к согласованному повороту ее на определенный угол по принципу вся сразу.

Необходимо отметить, что осуществляемые в результате возникновения внутренних напряжений повороты пачек на определенные углы могут быть причиной образования геометрически правильных структур в аморфных полимерах. Это имеет место для изученного нами сополимера на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты. В случае этого сополимера мы наблюдаем образование геометрически правильных многогранников за счет поворотов молекулярных пачек. Можно думать, что указанный механизм является причиной образования правильных структур в аморфных полимерах, наблюдаемых также и для биологических систем.

На рис. 1б, 2б и 3б приведены микрофотографии исследованных полимеров, полученные из концентрированных растворов. Развернутые вторичные структуры, элементами которых являются молекулярные пачки, свидетельствуют о том, что пачка сохраняет свою индивидуальность в достаточно высоких концентрациях, где имеет место межпачечное взаимодействие.

Таким образом, было показано, что в случае исследованных аморфных полимеров имеет место упорядоченное расположение молекулярных цепей, приводящее к образованию прямолинейных пачек. На высокую упорядоченность цепей в пачках непосредственно указывает и наличие согласованных поворотов самих пачек, которые носят «шарнирный» характер. На примере сополимера на основе метилметакрилата и метакриловой кислоты была показана возможность образования геометрически правильных структур в аморфных полимерах за счет регулярных поворотов пачек.

Таким образом, было подтверждено сформулированное ранее предположение о том, что структуру аморфных полимеров следует рассматривать как систему упорядоченных молекулярных пачек.

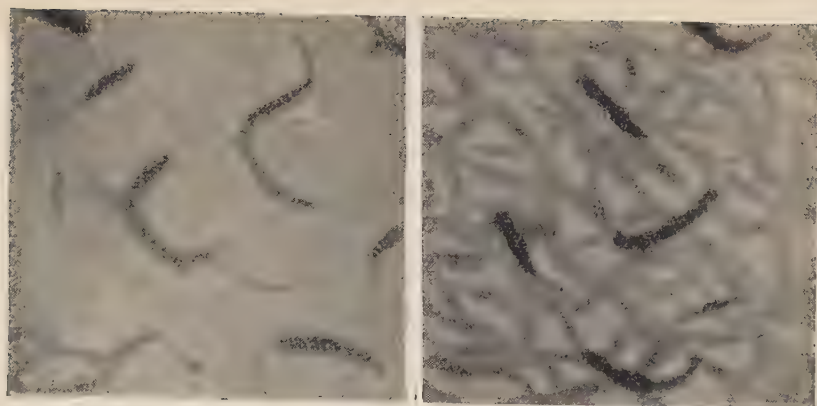
Авторы пользуются возможностью выразить благодарность проф. М. Я. Крафту и его сотрудникам за любезно предоставленный ими материал.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

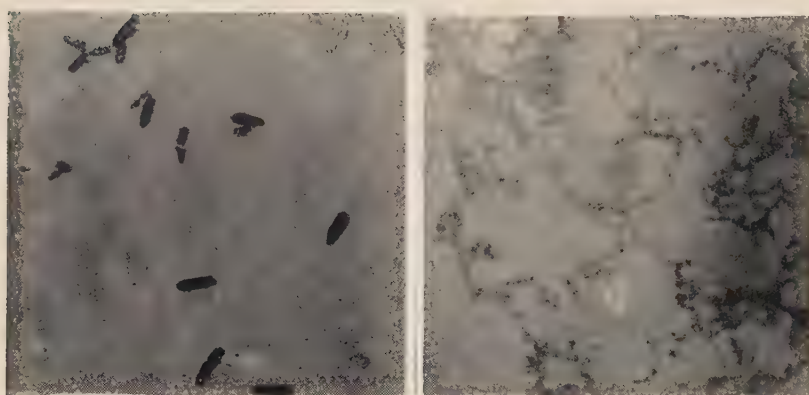
¹ В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, В. Л. Слонимский, Колл. журн. 19, 131 (1957). ² В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Колл. журн., 19, 133 (1957).



a

б

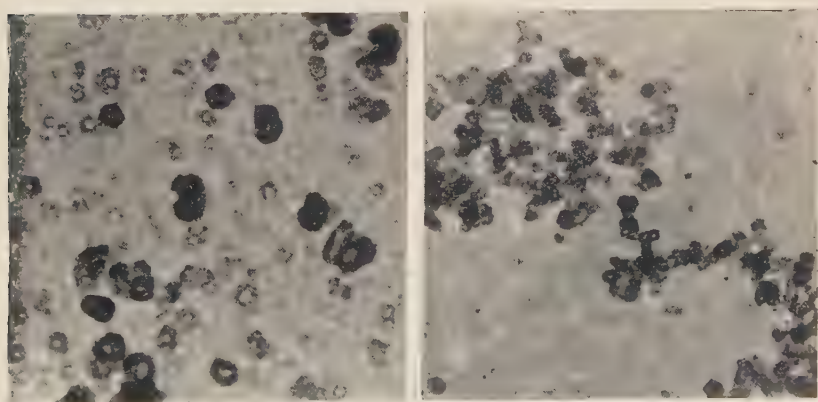
Рис. 1. Сальварсан. 50 000 ×



a

б

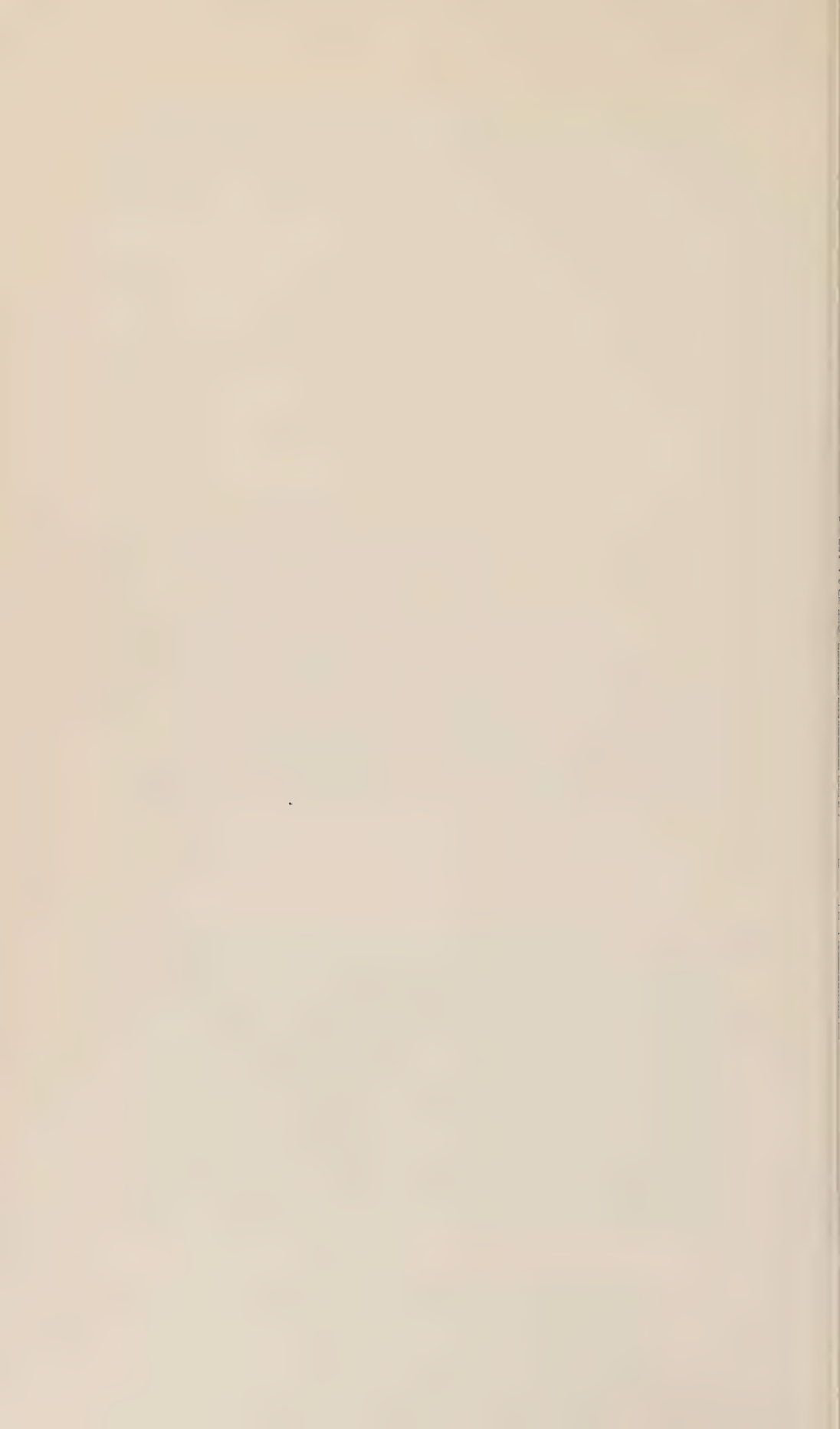
Рис. 2. Полиакриламид. *a* — 30 000 × ; *б* — 50 000 ×



a

б

Рис. 3. Соплимер на основе металметакрилата и метакриловой кислоты.
a — 60 000 × ; *б* — 40 000 ×



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Н. КАРЦЕВ, член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН, В. Ф. МИРОНОВ
и Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

Нами измерены дипольные моменты ряда кремнийорганических соединений гетеродинным методом при 25° в бензоле. Экстраполированные поляризации вычислены по формуле Гедестранда. В случае соединений, содержащих кремний, необходимо учесть атомную поляризацию, ибо пренебрежение этой величиной может внести ошибку в значение дипольного момента. В ряде работ атомная поляризация принималась равной 5% от электронной либо совсем не учитывалась. Известные атомные поляризации ряда веществ (SiCl_4 5,3 (°); SiH_4 4; SiH_3 2; SiF_4 5,4 (°); $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\cdot$ C_6H_5 6,5; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 10; $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 7,9 см^3 (°)). показывают, что эти величины должны учитываться при расчете дипольных моментов. В случае SiH_4 и SiCl_4 атомная поляризация составляет 16 и 18% от электронной. Мы измерили температурную зависимость общей поляризации $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (-пара) в пределах от 280,5 до 333° К и нашли, что общая поляризация удовлетворительно передается уравнением:

$$P_{\text{общ}} = 77 \times 126950/T. \quad (1)$$

Отсюда, по уравнению Дебая, атомная поляризация приблизительно равна 10 см^3 , что составляет в данном случае 15% от $P_{\text{эл}}$. В связи с этим мы оценили значение $P_{\text{ат}}$ и внесли соответствующие поправки при определении дипольных моментов. Для $P_{\text{эл}}$ использованы рефракции для желтой линии натрия без экстраполяции к бесконечным длинам волн, чтобы в известной мере скомпенсировать заниженные значения атомной поляризации.

Полученные опытные данные приведены в табл. 1.

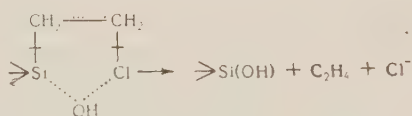
Отличительной особенностью соединений кремния является повышенная полярность по сравнению с соответствующими связями для углерода. По имеющимся данным можно оценить момент связи $\text{Si} - \text{H}$ в 1 D, а $\text{Si} - \text{C}$ в 0,6 D (°). В обоих случаях положительный конец диполя направлен к кремнию. В связях $\text{Si} - \text{O}$, $\text{Si} - \text{Hal}$ вес ионного состояния больше. Электроположительность кремния явствует и из того, что его потенциал ионизации значительно меньше, чем у углерода (186 ккал и 258 ккал соответственно). Другой особенностью кремния является то, что, в отличие от углерода, у которого внешние электроны $2s^2 2p^2$ находятся в оболочке, где d -орбит нет, у кремния в оболочке периферических электронов $3s^2 3p^2$ есть пустые d -орбиты. Укажем, что по разным данным сродство атома кремния к электрону оценивается в 62 ± 11 ккал. Таким образом, наряду с полярными связями $\text{Si}^+ - \text{X}^-$, кремнию присуще и состояние с обратным направлением момента. С этим согласуется тот факт, что $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ является гораздо более слабым основанием, чем $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Кроме того, есть данные, указывающие на то, что в $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ атом азота и три окружающих его атома кремния находятся в одной плоскости, как в тех случаях, когда центральный атом дает 3 σ -связи (sp^2) и одну π -связь.

Следует обратить внимание на то, что разность моментов CH_3SiCl_3 и HSiCl_3 составляет 0,97D, между тем как разность CH_3CCl_3 и HCCl_3 равна

только 0,35 D. Отметим, что разница между моментами $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ и H_2SiCl_2 равна 0,7 D. Это связано с большим значением момента $\text{Si} - \text{H}$. При переходе к следующему элементу четвертой группы — германию полярность, естественно, растет. По нашим данным, момент CH_3GeCl_3 равен 2,63 D, между тем как момент CH_3SiCl_3 равен 1,87 D, а CH_3CCl_3 1,57 D. Сравнение момента $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH} = \text{CHCl}$ (1,71 D) с моментом винилхлорида (1,44 D) показывает, что в первом соединении момент связи $\text{C} - \text{Cl}$ ближе к своему нормальному значению. В винилхлориде сопряжение хлора с группой CH_2 , способной сместить к себе электрон, снижает момент связи $\text{C}^+ - \text{Cl}^-$. В $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH} = \text{CH}_2$ углерод группы CH_2 уже частично заряжен отрицательно за счет связи $\text{Si}^+ - \text{C}$. Несколько пониженное значение момента у $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH} = \text{CCl}_2$ (1,64 D) обусловлено наличием двух атомов хлора при одном углероде. Соединение $\text{Cl}_3\text{SiCH} = \text{CHCl}$, вероятно, является смесью цис- и транс-изомеров, с преобладанием транс-формы, поскольку для цис-соединения можно ожидать момента около 2,3 D, а для транс-формы — примерно 0,3 D. Большое различие наблюдается в моментах $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (1,61 D), и $\text{Cl}_3\text{SiCHClCH}_3$ (2,30 D), хотя векторно моменты должны быть одинаковы. Замена связи $\text{C} - \text{H}$ на $\text{C} - \text{CH}_3$ в кремнийорганических соединениях оказывает часто большое влияние на момент. Действительно, момент $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ равен 1,88 D, в то время как момент $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ составляет 2,31 D,



т. е. на 0,43 D больше. Между тем и в этом случае, казалось бы, замена связи $\text{C} - \text{H}$ на $\text{C} - \text{CH}_3$ не должна сказаться на результирующем векторе. Из трех соединений наибольший момент наблюдается у последнего, где хлор находится в β -положении. Можно полагать, что в цепи связей $\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ проявляется альтернирующая полярность⁽⁵⁾. Если это так, то четность или нечетность числа звеньев может сказаться на реакционной способности. Действительно, заместители в β -положении сильно влияют на кинетику. Этот «силиконовый» эффект хорошо известен в химии кремнийорганических соединений. Так, β -атом хлора в $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ можно титровать 0,5 N водной щелочью. Мы думаем, что альтернирующая полярность, сказывающаяся на дипольном моменте, проявляется в кинетике реакции, которая идет через пятичленный циклический комплекс (с шестью электронами в поле пяти ядер).



В случае нечетного числа метиленовых групп реакция идет в более жестких условиях.

Из момента $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_2$, равного 0,54 D, следует, что момент группы $\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ имеет величину около 0,65 D либо за счет альтернирующей полярности, либо за счет смещения электронов к группе CH_2 при двойной связи. Сопоставление этих данных с почти нулевым моментом $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ указывает на увеличение полярности при переходе от группы $\text{Si} - \text{CH}_3$ к $\text{Si} - \text{C}_2\text{H}_5$. И в этом случае проявляется специфика кремнийорганических соединений, а именно — изменение свойств при переходе от одного к двум звеньям в углеводородной цепи. Сравнение $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CHCl}_2$ показывает, что наличие двух атомов хлора при одном углероде вызывает уменьшение момента на 0,16 D, правда, меньшее, чем в случае CH_3Cl и CH_2Cl_2 . Из соединения CH_3SiCl_3 можно оценить момент группы SiCl_3 в 2,07 D; из момента HSiCl_3 в 1,90 D. Из $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ момент группы SiCl_2 можно оценить в 2,11 D. Со-

единение $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ имеет момент 1,61 D. Между тем векторная сумма моментов Cl_3Si 2,07 D; $\text{C} - \text{Si}$ 0,6 D; $\text{C} - \text{Cl}$ 1,46 D, $\text{C} - \text{H}$ 0,4 D приводит к результирующему моменту 2,26 D. Укажем, что соединение $\text{Cl}_3\text{SiCHClCH}_3$ с той же векторной суммой имеет момент 2,3 D, т. е. очень близкий к рассчитанному. Несовпадение в случае $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ должно быть предметом дополнительного исследования.

Таблица 1

№ п/п		$P_{\text{общ}},$ см^3	R_D	$\sim P_{\text{ат}},$ см^3	$\mu \cdot 10^{18},$ D
1	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$	93,8	34,5	5,0	1,61
2	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	91,4	38,5	5,1	1,51
3	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	129,1	43,3	5,2	1,97
4	$\text{Cl}_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{SiCH}_2\text{Cl} \end{array}$	109,2	34,2	5,7	1,82
5	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cl}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	123,9	38,5	5,8	1,96
6	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cl}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{SiCHClCH}_3 \end{array}$	118,5	38,7	5,8	1,87
7	$\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CHCl}$	60,1	38,4	5,5	0,88
8	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CHCl}$	106,4	39,4	6,0	1,71
9	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CCl}_2$	108,0	44,0	8,0	1,64
10	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	38,6	34,6	4,0	0
11	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CHCl}_2$	89,1	43,4	7,5	1,35
12	$\text{Cl}_3\text{SiCHClCH}_3$	154,1	38,6	5,2	2,30
13	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CHClCH}_3$	138,7	43,2	5,3	2,08
14	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{SiCl}_2 \end{array}$	149,9	34,1	5,0	2,31
15	$\text{C}_2\text{H}_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{SiCl}_3 \end{array}$	106,2	29,1	4,5	1,87
16	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	108,5	29,6	4,5	1,89
17	CH_3GeCl_3	183,2	31,7	8,0	2,63
18	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2$	58,3	47,2	5,0	0,54
19	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	59,6	53,0	5,0	0,2
20	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	66,9	54,7	5,9	0,55
21	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	65,5	59,3	6,0	0
22	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \begin{array}{c} \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	66,0	54,5	5,0	0,55
23	$\text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$	155,0	48,9	4,8	2,21
24	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	125,5	54,5	4,9	1,78
25	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	131,5	58,1	5,0	1,81
26	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (-пара)	136,0	60,9	5,5	1,83
27	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (-орто)	343,2	60,8	10	3,62
28	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (-орто)	349,3	65,4	10	3,63
29	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (-пара)	563,5	62,4	10	4,86
30	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (-пара)	504,3	67,0	10	4,53
31	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (-пара)	143,3	71,4	7,0	1,77
32	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (-пара)	173,1	76,0	7,1	2,08
33	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (-пара)	162,3	80,6	7,2	1,89

Благодаря возможности участия в связях свободных 3d-орбит кремния могут осуществляться состояния Si^- с пятью связями. Это обстоятельство играет некоторую роль в ароматических производных, например, в связях кремния с бензольным кольцом. Из значения момента $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ 0,42 D можно оценить момент группы $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$ в 0,62 D. Из соединения $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \cdot (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)$ $\mu = 0,54$ D и момента группы Si-аллил, равного 0,65 D,

можно вычислить момент $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \begin{array}{c} \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ в хорошем согласии с опытом.

Момент соединения $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, вероятно, близок к нулю, так как

общая поляризация в интервале температур 288—318° К остается постоянной. Момент $\text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ резко отличается от аддитивного значения моментов SiCl_3 (2,07) и $\text{Si}-\text{C}_{\text{ар}}$. Это связано, по-видимому, с оттягиванием электронов к атомам хлора через кольцо и через атом кремния, а также с отмеченной выше способностью атома кремния заряжаться отрицательно за счет пустой орбиты. Это указывает на недостаточность оценки полярностей связей только по электроотрицательностям. В зависимости от валентных состояний один и тот же атом в разных связях может быть как положительным, так и отрицательным концом диполя. При переходе от $\text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ к $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ цепь сопряжения нарушается и момент ближе к аддитивному значению. То же относится и к моменту $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. У двух соединений, содержащих нитрогруппу в ортоположении (27 и 28, табл. 1), моменты одинаковы. Отметим, что орто-нитротолуол и орто- $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ имеют одинаковые моменты (3,66 и 3,67 D). Опытные моменты пара-бромпроизводных $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Br}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ больше рассчитанных по векторным суммам. Возможно, что при этом сказывается индуктивное влияние моментов связей $\text{Si}^+ - \text{C}_{\text{ар}}$ и $\text{C}_{\text{ар}}^+ - \text{Br}^-$.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. I. W. Le Fèvre, D. A. A. S. N. Rao, Austr. J. Chem., 7, № 2, 135 (1954).
- ² C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, N. Y., 1955, p. 420. ³ R. S. Holland, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 77, 268 (1955). ⁴ A. P. Altshuller, L. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 77, 272 (1955). ⁵ K. Fajans, Chem. and Eng. News, 27, 900 (1949).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. КЛЕЙМЕНОВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

К ВОПРОСУ О РОЛИ ОЗОНА В ИНИЦИИРОВАНИИ РЕАКЦИЙ
ОКИСЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 24 IV 1958)

Озон, как и многие другие активные примеси, будучи добавлен в небольших количествах к углеводород-кислородным смесям, значительно понижает температуру реакции. В литературе имеются противоречивые сведения о механизме воздействия озона. Многие исследователи считают (¹⁻⁴), что окисление насыщенных углеводородов в присутствии озона связано с непосредственной реакцией молекулы озона с горючим. Однако в последние годы появились работы (^{5, 6}), в которых на примере окисления окиси углерода установлено, что низкотемпературные окислительные процессы в присутствии озона связаны с иницированием атомарным кислородом, образующимся при термическом распаде озона. В недавно опубликованной работе (⁷) по окислению метана в присутствии небольших количеств озона мы на основании ряда фактов, в том числе по замеченному нами явлению совпадения температуры распада озона с температурой начала измеримой реакции окисления метана, пришли к выводу о том, что иницирование реакции окисления осуществляется именно атомами кислорода.

В настоящем сообщении приводятся некоторые новые данные по окислению пропана и водорода, которые, как нам кажется, подтверждают высказанное ранее представление о механизме действия озона через атомы кислорода. Опыты проводились при атмосферном давлении на струевой установке. Продукты окисления пропана — перекиси и альдегиды — улавливались водой и затем анализировались обычными методами: сумма перекисей определялась йодометрически, альдегиды — гидроксиламиновым методом. В опытах по окислению водорода реагирующие газы после выхода из реактора дросселировались с помощью стеклянного вентиля до долей миллиметра ртутного столба и образовавшаяся в реакции вода вымораживалась в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Количество образовавшейся воды после размораживания в калиброванный объем определялось с помощью мембранного манометра.

Экспериментальные данные по окислению водорода озонированным кислородом представлены на рис. 1, из которого видно, что заметный распад озона начинается при температуре 85°. При этой же температуре начинается реакция окисления водорода. При увеличении времени контакта с 21 до

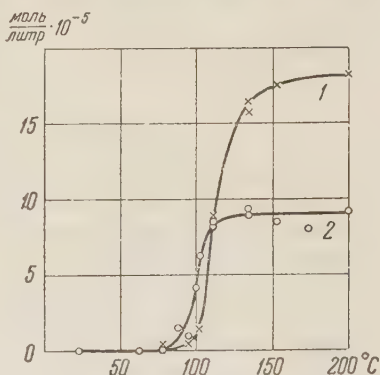


Рис. 1. Температурная зависимость окисления водорода. Исходная смесь: $\text{H}_2 = 50\%$, $\text{O}_2 = 50\%$; содержание озона 0,41%. Общее давление 760 мм рт. ст., время контакта 21 сек. 1 — количество распадавшегося озона, 2 — количество образовавшейся воды

40 сек. температура начала распада озона снижается на 20—25°. При этом настолько же снижается температура начала реакции окисления водорода.

Аналогичная картина наблюдается при окислении пропана. В этом случае, как и при окислении метана и водорода, начало окисления, как видно из рис. 2, совпадает с началом распада озона.

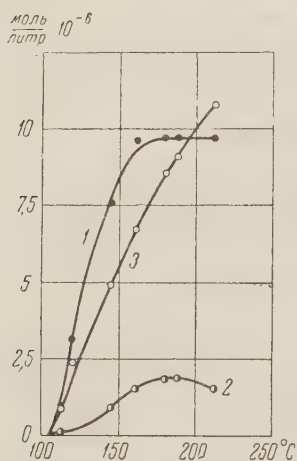


Рис. 2. Температурная зависимость окисления пропана. Исходная смесь: $C_3H_8 = 62\%$, $O_2 = 38\%$; содержание озона 2,09%. Время контакта 6 сек. 1 — количество распавшегося озона, 2 — количество образовавшихся органических пероксидов, 3 — количество образовавшихся альдегидов

Таким образом, для трех исследованных веществ — метана, пропана и водорода — начало реакции окисления совпадает с началом распада озона. Такое совпадение, очевидно, связано с образованием каких-то активных частиц — атомов или возбужденных молекул кислорода, инициирующих цепное окисление.

Дальнейшие опыты были направлены на выяснение природы инициирования. Если инициирование реакции окисления ведется возбужденными молекулами кислорода, то добавки инертного газа увеличат скорость дезактивации возбужденных молекул кислорода и соответственно понизят скорость реакции.

Для реакции окисления водорода опыты проводились при пребывании реагирующей смеси в зоне реакции 16 сек. и температуре 206°, обеспечивающей полное разложение озона за время реакции. В отсутствие инертного газа при общем давлении $P_{H_2+O_2+O_3} = 100$ мм рт. ст., скорость реакции, найденная по количеству образовавшейся воды, составила $2,2 \cdot 10^{-7}$ моль/сек. При разбавлении той же смеси в 7,4 раза, когда $P_{H_2+O_2+O_3+N_2} = 740$ мм рт. ст., скорость оказалась равной $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/сек, т. е. практически не изменилась. Эти данные позволяют считать, что возбужденные молекулы кислорода не играют существенной роли в реакции

окисления и, следовательно, инициирование реакции нужно связывать с реакцией атомарного кислорода.

Для того чтобы убедиться в правильности сделанного заключения, мы поставили опыты по инициированию реакции атомами кислорода, непосредственно создаваемыми в смеси метана с кислородом. Для этой цели было использовано фотохимическое инициирование. Реагирующая смесь облучалась при комнатной температуре ультрафиолетовым светом, получаемым от водородной разрядной трубки, отделенной от реакционной зоны флюоритовым окном. Опыты проводились на струевой и циркуляционной установках при различных давлениях. Продукты реакции на выходе из реактора вымораживались в ловушке, погруженной в жидкий азот. Специальными опытами было установлено, что метан в условиях наших опытов полностью прозрачен. Давление кислорода во всех опытах подбиралось с таким расчетом, чтобы обеспечить полное поглощение шумановской области спектра. В условиях циркуляции метано-кислородной смеси (75% CH_4 и 25% O_2) при давлении 15 мм рт. ст. в 5-часовом опыте с вымораживанием продуктов реакции при температуре жидкого азота около 9% исходного метана было окислено в гидроперекись метила и около 7% в формальдегид. Ближайшее

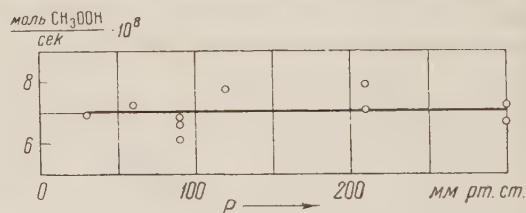


Рис. 3. Влияние разбавления метано-кислородной смеси азотом на скорость образования гидроперекиси метила при фотохимическом окислении метана под действием шумановской области спектра. Исходная смесь: $CH_4 = 75\%$, $O_2 = 25\%$. Давление $P_{CH_4} + P_{O_2} = 30$ мм рт. ст., $t = 20^\circ$

рассмотрение зависимости этих продуктов от времени контакта привело нас к заключению, что формальдегид, по всей вероятности, является вторичным продуктом, возникшим при дальнейшем фотохимическом распаде гидроперекиси.

Чтобы убедиться, что и при фотохимической реакции инициирование связано именно с атомами кислорода, а не возбужденными молекулами, образование которых возможно при $\lambda < 2000 \text{ \AA}$, был применен тот же метод разбавления смеси инертным газом — азотом. Коэффициент разбавления меняли вплоть до 10. Эти опыты проводились на примере метано-кислородной смеси. Данные этой серии опытов представлены на рис. 3. Тот факт, что в широком интервале разбавления метано-кислородной смеси азотом скорость реакции окисления метана остается постоянной, указывает на то, что и в этих опытах инициирование не связано с возбужденными молекулами кислорода. Совокупность данных, описанных в настоящем исследовании, а также в предыдущей работе, приводит нас к заключению о том, что при окислении насыщенных газообразных углеводородов озонированным кислородом реакцию инициируют атомы кислорода, образующиеся при термическом распаде озона.

Поступило
17 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. M. Otto, Ann. Chim. Phys., **13**, 109 (1898). ² C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2044 (1956). ³ C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Chem. Phys., **24**, 919 (1956). ⁴ C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5553 (1956). ⁵ D. Garvin, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1523 (1954). ⁶ P. Hartek, S. Dondes, J. Chem. Phys., **26**, 1734 (1957). ⁷ Н. А. Клейменов, И. Н. Антонова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖФХ, **30**, 794 (1956); J. Chim. Phys., **54**, № 4 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. П. НИКИТИН и О. А. ЕСИН

О КИНЕТИКЕ ИОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ШЛАКОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 11 IV 1958)

Скорость ионного обмена между жидкими металлами (Fe—C, Fe—Si, Fe—P, Ag) и расплавленными шлаками изучалась ранее описанной методикой (1). По найденным значениям сопротивления диффузии R_g оценивались коэффициенты диффузии D ионов железа и серебра с помощью соотношения (2):

$$R_d = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{C} \sqrt{\frac{2}{D\omega}}, \quad (1)$$

где C — концентрация потенциал определяющих ионов в шлаке, ω — круговая частота тока, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — константа Фарадея, а n — заряд иона.

Оказалось, что для шлаков, содержащих 31% CaO, 54% SiO₂, 15% Al₂O₃, коэффициенты диффузии ионов железа лежат при 1500° C в пределах от 2,4 до $3,1 \cdot 10^{-6}$ см²·сек⁻¹. Полученные значения близки к найденному ранее ($D = 3,5 \cdot 10^{-6}$) при той же температуре методом радиоактивных изотопов (3).

Коэффициент диффузии ионов серебра в расплавленном борате натрия (15% Na₂O, 85% B₂O₃) получился равным при 840° $0,6 \cdot 10^{-7}$, а при 940° $1,42 \cdot 10^{-7}$ см²·сек⁻¹. Отсюда энергия активации процесса диффузии, вычисленная по обычному экспоненциальному уравнению, равна 23 ккал/г-ат. Меньшие значения D_{Ag+} по сравнению с D_{Fe+} обусловлены, по-видимому, относительно большой вязкостью среды и низкими температурами.

По величинам сопротивления реакции R_p рассчитаны токи обмена i_0 с помощью выражения (2):

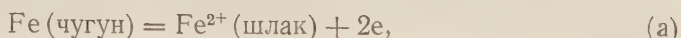
$$i_0 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (2)$$

Для сплавов железа с углеродом, кремнием и фосфором и шлаков, содержащих CaO, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, B₂O₃, P₂O₅ и небольшие концентрации FeO и Fe₂O₃, была найдена практически прямолинейная зависимость между i_0 и суммарным процентом окислов железа (см. рис. 1). Подобная зависимость при малых концентрациях потенциал определяющих ионов наблюдалась для ряда металлов в водных и органических растворах (2,4,5). Как известно (2), этот факт свидетельствует о том, что разряд иона является стадией, определяющей скорость обмена.

Введение в шлак Na₂O приводит к увеличению концентрации FeO в нем и росту тока обмена. Сказанное согласуется с ранее полученными результатами, согласно которым добавка Na₂O увеличивает плотность отрицательного заряда на электродах Fe—C и Fe—P (6) и способствует понижению межфазного натяжения на рассматриваемой границе (7).

Измерения, проведенные для жидкого чугуна (4,3% C) и шлака с 31% CaO, 54% SiO₂ и 15% Al₂O₃, показали, что при температуре 1350° C и концентрации ионов железа 0,36% ток обмена составлял 22 ма/см², при 1550°

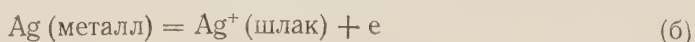
и концентрации 0,52% он равнялся 50 ма/см². Отсюда, учитывая линейную зависимость i_0 от C , находим энергию активации реакции (E_1):



равной 23,5 ккал/г-ат, а для обратного процесса $E_2 = 13$ ккал/г-ат. Такое соотношение E_1 и E_2 , по-видимому, обязано тому, что углерод металлического сплава создает на межфазной границе резко восстановительные условия. Влияние изменения скачка потенциала с температурой и концентрацией ионов (⁸) на величину энергии активации (⁹) нами пока не исследовалось.

Состав электролита	$t, ^\circ\text{C}$	$i_0, \text{ма/см}^2$	$C, \text{мкф/см}^2$
14,48% Na ₂ O, 85,4% B ₂ O ₃ , 0,12% Ag ₂ O	940	75	16,8
14,43% Na ₂ O, 85,4% B ₂ O ₃ , 0,17% Ag ₂ O	840	46	16,8
30% CaO, 70% P ₂ O ₅ , 0,01% Ag ₂ O	1040	19	16,5

Для серебряного электрода в оксидных расплавах были получены результаты, представленные в табл. 1. Они позволяют оценить энергию активации для прямого (E_1)



и обратного (E_2) процессов обмена. Они составляют $E_1 = 12,8$ и $E_2 = 22,8$ ккал/г-ат. Такое соотношение величин E_1 и E_2 для серебра кажется необычным и требует дальнейших исследований. Возможно, что оно обусловлено прочной связью катионов Ag^+ с анионами боратного расплава.

Значения емкости двойного слоя примерно одинаковы во всех трех случаях и близки к ранее полученным для Fe — C. Это позволяет думать, что и на поверхности серебра, контактирующего с боратом, имеется избыток отрицательного заряда.

Обращает на себя внимание, что, несмотря на высокую температуру и относительно большую концентрацию потенциал определяющих ионов железа в шлаке, величины i_0 в изученных расплавах (Fe — C, Fe — Si, Fe — P) близки к наблюдаемым в водных растворах. По-видимому, ионы железа связаны со шлаком прочнее, чем катионы металла с водным раствором. Кроме того, кремний, углерод и фосфор концентрируются на межфазной границе (¹), что приводит к обеднению поверхности металла атомами железа, т. е. к своеобразной изоляции последнего от шлака. Подобное влияние поверхностно-активных веществ на величину тока обмена (уменьшение ее) наблюдалось в водных растворах (⁴).

В пользу сказанного говорит также чрезвычайно малое сопротивление реакции между чугуном (4,3% C) и шлаком, содержащим карбид кальция (10,8% CaC₂, 55% CaO, 19,8% SiO₂, 3,6% Al₂O₃, 10,8% MgO и 0,143% Fe) при температуре около 1500°. Вероятно, в этом случае потенциал определяется переходом не железа, а углерода:

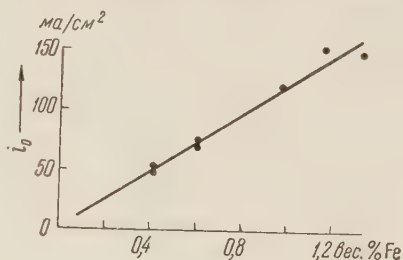
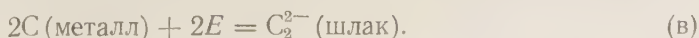


Рис. 1. Зависимость тока обмена между сплавами железа и шлаками от концентрации ионов железа в шлаке

Высокие концентрации его в поверхностном слое чугуна и шлака способствуют быстрому ионному обмену и резко повышают i_0 . Капиллярная активность CaS_2 на подобной границе вытекает из факта снижения межфазного натяжения (¹⁰).

В связи с этим можно думать, что для чистого железа и других металлов ток обмена со шлаком должен быть при высоких температурах большим. На это указывает и сопоставление величин i_0 для Ag и $\text{Fe} - \text{C}$. Токи обмена у них примерно одинаковы, несмотря на более низкую температуру и меньшую концентрацию ионов Ag^+ в шлаке.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
15 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. П. Никитин, О. А. Есин, ДАН, **116**, 63 (1957). ² Б. В. Эршлер, К. И. Розенталь, Тр. Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 446. ³ Е. С. Воронцов, О. А. Есин, Изв. АН СССР, ОТН, № 3 (1958). ⁴ В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, Тр. Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 165. ⁵ H. Gerischer, K.-E. Staubach, Zs. Phys. Chem., **6**, 118 (1956). ⁶ О. А. Есин, Ю. П. Никитин, Тр. Совещ. по физ.-хим. основам производства стали, Изд. АН СССР, 1957, стр. 446. ⁷ О. А. Есин, ЖФХ, **30**, в. 3 (1956). ⁸ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. ⁹ М. И. Темкин, Тр. Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 181. ¹⁰ С. И. Попель, О. А. Есин, Ю. П. Никитин, Сборн. тр. Уральск. политехн. инст. им. С. М. Кирова, Свердловск, № 49, 82 (1952).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. М. СКУРАТОВ и М. П. КОЗИНА

ТЕПЛОТА ГОРЕНИЯ ТЕТРАГИДРОПИРАНА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 30 VI 1958)

В Термохимическом бюллетене* № 3 за 1957 год были опубликованы значения теплоты горения тетрагидрофурана и тетрагидропирана, полученные в двух лабораториях.

Тетрагидрофуран (ж)	598,8	} Спрингалл, Мортимер и Флетчер (Англия)
Тетрагидропиран „	753,2	
Тетрагидрофуран	598,0	} Скуратов, Козина (СССР) **
Тетрагидропиран	750,1	

Для тетрагидрофурана различие сравнительно невелико, но для тетрагидропирана оно составляет 0,5%. Такое различие не может быть объяснено

Таблица 1

№№ опытов	Навеска (вес в пустоте)	$\frac{\text{CO}_{2\text{найд}}}{\text{CO}_{2\text{рассчит}}}$	ΔH_c^0 ккал/моль
1	0,4946	0,9996	750,45
2	0,4780	1,0004	750,42
3	0,5305	0,9997	750,50
4	0,5143	0,9997	750,63
5	0,5940	1,0002	750,71
6	0,5953	1,0005	750,54
7	0,6342	1,0004	750,45
8	0,4877	0,9998	750,32
9	0,5334	0,9997	750,67
Среднее	—	$1,0000 \pm 0,0001$	$750,52 \pm 0,04$

погрешностями калориметрических измерений, а является, по-видимому, следствием недостаточной чистоты вещества.

В результате переписки с английскими авторами мы приняли решение провести в обеих лабораториях повторные определения теплоты горения тетрагидропирана. При этом повторном определении английскими авторами была получена теплота горения тетрагидропирана $752,8 \pm 0,9$ ккал/моль⁽²⁾, т. е. практически совпадающая с величиной, приведенной в Термохимическом бюллетене. Авторы делают замечание, что препарат, примененный нами, по-видимому, был загрязнен.

В настоящем сообщении мы приводим результаты проведенного нами повторного определения теплоты горения тетрагидропирана. Тетрагидропиран

* Бюллетень ежегодно издается подкомиссией по экспериментальной термодинамике Международного Союза по чистой и прикладной химии и ставит своей задачей информировать о ведущихся различными лабораториями термохимических работах. В нем могут соби-
раться данные, имеющие предварительный характер.

** См. (1).

очищался нами различными способами (бромированием, кипячением с разбавленной соляной кислотой, вымораживанием; все образцы перед сжиганием подвергались тщательной осушке и фракционировались над металлическим натрием). Теплоты горения полученных образцов совпадали в пределах ошибки опыта. Основным критерием чистоты примененного препарата являлось близкое соответствие количества двуокиси углерода, находимое аналитически в продуктах горения (точность анализа 0,01 %), с количеством двуокиси углерода, рассчитанным по навеске исходного вещества. В табл. 1 приведены полученные результаты. В графе 4 табл. 1 приведена стандартная теплота горения тетрагидропирана в жидком состоянии. Как видно из приведенных данных, использованный нами тетрагидропиран можно было считать достаточно чистым. Погрешность калориметрических измерений и анализов газов оценена как среднее квадратичное отклонение. Полученная нами величина близко совпадает с опубликованной нами ранее (¹) и отличается от числа, приведенного в (²), на 0,3%.

Поступило
1 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. М. Скуратов, А. А. Стрелихеев, М. П. Козина, ДАН, 117, № 3, 452 (1957). ² R. C. Cass, S. E. Fletcher et al., J. Chem. Soc., 1958, 1406.

Н. Г. ДОМАН, Л. Н. ХАДЖИ-МУРАТ и С. Е. ДЕМИНА

ЕДИНСТВО И ОСОБЕННОСТИ ПУТИ АССИМИЛЯЦИИ УГЛЕРОДА РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 II 1958)

В прежней работе ⁽¹⁾, выполненной с участием одного из нас на 17 видах растений из 12 семейств, было показано, что у различных видов, а в особенности у генетически близких, пути меченого углерода при ассимиляции $C^{14}O_2$ характеризуются большим сходством. Вместе с тем было показано, что уже при секундных экспозициях после фиксации $C^{14}O_2$ на соотношении образующихся продуктов начинает сказываться специфичность обмена веществ данного вида растений. Однако в упомянутой работе радиоактивные вещества разделялись методом фракционирования, что хотя и позволило обнаружить указанные закономерности, но не позволяло судить об индивидуальных веществах, и следовательно, о конкретном механизме ассимиляции CO_2 при фотосинтезе. Между тем, в познании механизма этого процесса, особенно его начальной стадии, имеется еще много пробелов, частичному восполнению которых в какой-то степени должно служить настоящее исследование.

Необходимо отметить, что по вопросу о природе первичных продуктов ассимиляции CO_2 при фотосинтезе существуют противоречивые мнения, что объясняется главным образом различием и в методике, и в объектах исследования. Одни исследователи ⁽²⁾ считают первичным стойким продуктом фотосинтеза фосфоглицериновую кислоту, другие — полиоксикислоты ^(3,4), аминокислоты ⁽⁵⁾ и другие вещества ⁽⁶⁾. Это обстоятельство потребовало при выполнении данной работы особого внимания к методике и объектам исследования.

В качестве объектов исследования были использованы листья растений: фасоли, бегонии, сахарной свеклы и табака, резко отличающиеся по типу обмена веществ. Опыты проводились по ранее описанной методике ⁽⁷⁾, позволяющей осуществлять кратковременные экспозиции листьев в камере в присутствии $C^{14}O_2$ с соблюдением физиологических условий и последующий радиохроматографический анализ всего комплекса образуемых веществ. Результаты проведенных опытов показали, что при самой короткой, 1-секундной экспозиции с $C^{14}O_2$ в листьях всех видов опытных растений образовалась фосфоглицериновая кислота, причем в листьях бегонии, сахарной свеклы и табака, как это видно на представленных радиоавтограммах (рис. 1), в ней сосредоточена почти вся радиоактивность. В листьях же фасоли при этих условиях значительная радиоактивность содержится в свободной глицериновой кислоте. Потребовались специальные опыты, с экспозицией при пониженных температурах, чтобы доказать, что и в листьях фасоли в качестве первичного стойкого продукта фотосинтеза образуется фосфоглицериновая кислота, быстро превращающаяся в свободную глицериновую кислоту, и другие продукты.

В листьях фасоли иногда существенная радиоактивность при коротких экспозициях обнаруживается еще в одном, пока не идентифицированном веществе (рис. 1, 3). Это вещество при хроматографировании медленно движается в растворителе бутанол — уксусная кислота — вода, но идет с фрон-

том растворителя фенол — вода. Судя по некоторым физическим свойствам, можно предположить, что это какой-то продукт карбоксилирования производного полифенола. Образование его в листьях фасоли было замечено не во всех сериях опытов, что, по-видимому, связано с различной интенсивностью его синтеза. Слабое образование этого вещества заметно также в листьях табака. На основании динамики его накопления можно думать, что в данном случае мы имеем дело с самостоятельным видом фиксации CO_2 , связанным с синтезом какого-то ароматического вещества через карбоксилирование.

Как видно на радиоавтограммах с увеличением экспозиции в листьях всех опытных растений быстро нарастает количество фосфорных эфиров сахаров, появляется яблочная кислота, аланин, аспарагиновая кислота, янтарная кислота, постепенно нарастает количество свободных сахаров.

Как указывалось выше, выбранные для опытов виды растений резко отличаются по типу обмена веществ. Фасоль накапливает белки, бегония — кислоты, свекла — сахара, табак является алкалоидным растением.

Особенности обмена веществ очень быстро сказываются на пути углерода при ассимиляции CO_2 . Для фасоли характерен большой процент радиоактивности в глицериновой кислоте. В листьях этого растения образуются ди- и монофосфаты сахаров; фосфоглицериновая кислота быстро превращается в другие вещества и почти исчезает; в небольшом количестве, но быстро образуются яблочная кислота и аминокислоты: аланин, серин, аспарагиновая кислота. Быстро образуются также сахара: глюкоза, слабее фруктоза, нарастает сахароза. Естественно возникает предположение о возможной роли глицериновой кислоты в синтезе аминокислот, в частности, серина.

В листьях бегонии скорость превращения продуктов с меченым углеродом несколько меньше. Здесь мы видим фосфоглицериновую кислоту, дифосфаты и монофосфаты сахаров, следы триозофосфата, немного яблочной кислоты, гликолевой кислоты, не видно аминокислот, вполне заметны сахара.

В листьях сахарной свеклы большой радиоактивностью обладают фосфорные эфиры, заметно накапливаются свободные сахара, есть яблочная и янтарная кислоты, аланин. Для листьев табака наряду с фосфорными эфирами можно отметить интенсивное накопление яблочной и аспарагиновой кислот и аланина, постепенно образуются свободные сахара.

На радиоавтографах часто бывают заметны пятна слабой радиоактивности, соответствующие каким-то неидентифицированным продуктам, которые дополняют картину пути меченого углерода, характерную для данного вида растений.

При более продолжительной экспозиции листьев в атмосфере с меченым CO_2 различия в составе радиоактивных продуктов, образуемых этими растениями, больше. В табл. 1 приводится радиоактивность некоторых соединений у данных растений для количественного сравнения.

Необходимо иметь в виду, что состав и соотношение ранних продуктов фотосинтеза в большой степени зависят не только от вида растений, но и от их возраста, физиологического состояния и других условий ⁽⁸⁾.

Таблица 1

Распределение C^{14} в процентах при разной экспозиции

	Фасоль			Бегония			Свекла			Табак		
	экспозиция, сек.											
	30	60	300	30	60	300	30	60	300	30	60	300
Монофосфаты	8	36	9	17	25	15	34	19	4	21	23	9
Сахароза		3	26			39	8	9	48	1	5	27
Яблочная кисл.	19	3	1	3			4	1	1	11	3	2
Аланин	5	2	6	—	—	1	3	1	2	6	4	5

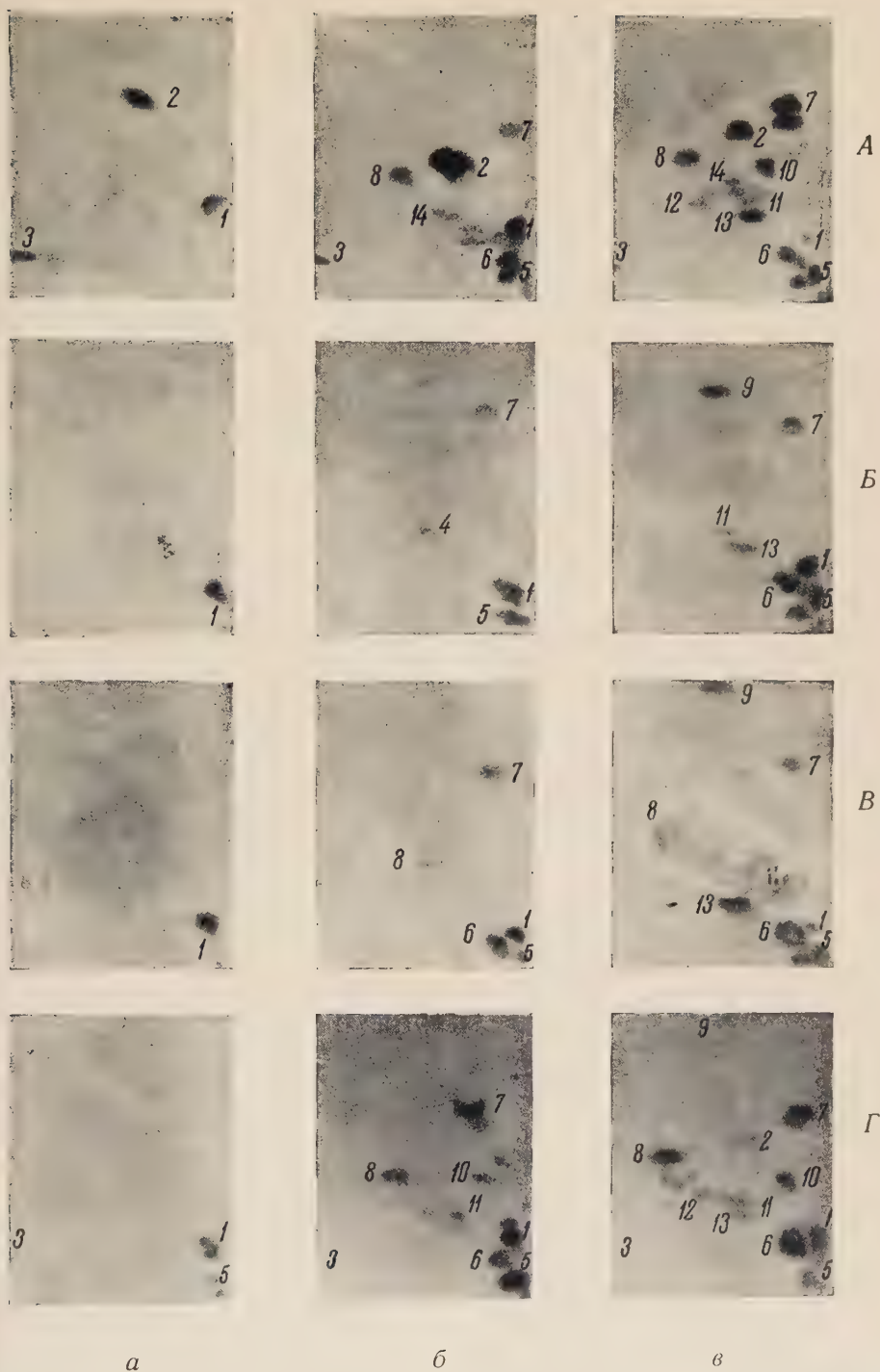


Рис. 1. Радиоавтографы, полученные в опытах по фотосинтезу с листьями различных растений. А — фасоль, Б — бегония, В — сахарная свекла, Г — табак. Экспозиции: а — 1 сек., б — 10 сек., в — 30 сек. 1 — фосfogлицериновая кислота, 2 — глицериновая кислота, 3 — неизвестное вещество, идущее с фронтом фенол — вода, 4 — триозофосфат, 5 — область дифосфатов, 6 — монофосфаты сахаров, 7 — яблочная кислота, 8 — аланин, 9 — янтарная кислота, 10 — аспарагиновая кислота, 11 — глюкоза, 12 — фруктоза, 13 — сахароза, 14 — серин

Таким образом, показано, что наряду с единством основных этапов пути ассимиляции углерода уже в самом начале его сказывается специфика обмена веществ растений. Уже первый наблюдаемый продукт фотосинтеза — фосfogлицириновая кислота (как, вероятно, и ее предшественники) быстро превращается схематически минимум по трем направлениям — с восстановлением, окислением и дефосфорилением. Но в основном она восстанавливается, вступая в углеводный фотосинтетический цикл ⁽²⁾. Этот основной путь углерода является единым для фотосинтезирующих растений. Это, однако, не означает, что в природе в принципе не может существовать другого, может быть, мало распространенного пути. И тем более это не ограничивает роль различных реакций карбоксилирования, идущих, вероятно, одновременно с реакцией фотосинтетической фиксации CO₂ на рибулезодифосфате. Известны реакции темнового поглощения CO₂ листьями растений ^(9, 10), а также вышеописанный предполагаемый новый вид фиксации углекислоты на производном полифенола. Несомненно, что наряду с частичным подавлением этих реакций, благодаря конкуренции за CO₂, некоторые из них усиливаются ввиду накопления соответствующих акцепторов, образующихся при фотосинтезе, и, в свою очередь, сами влияют на фотосинтез.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
15 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Доман, А. М. Кузин, Я. В. Мамуль, Р. И. Худякова, ДАН, **86**, 369 (1952). ² M. Calvin, Rapports et conférences du 3-me congrès de biochimie, Liège, 1956. ³ Е. А. Бойченко, Н. И. Захарова, Биохимия, **21**, 374 (1956). ⁴ O. Kandler, Zs. Naturforsch., **12**, 271 (1957). ⁵ Л. А. Незговорова, Физиол. раст., **3**, 343 (1956). ⁶ А. М. Кузин, Г. Н. Саенко, Биохимия, **20**, 188 (1955). ⁷ Н. Г. Доман, Тр. Ком. анал. хим., **6**.(9), 452 (1955). ⁸ А. А. Ничипорович, Доклад на Междунар. конфер. по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, 1955. ⁹ A. A. Benson, M. Calvin, Science, **105**, 648 (1947). ¹⁰ Н. Г. Доман, Биохимия, **21**, 78 (1956).

(Представлено академиком Н. М. Страховым 3 II 1958)

Глубина, м	Геологич. индексы		Абс. глуб. по Моск.- Витинг. лест.	Колонка	Описание	Fe ₂ O ₃ , %	MnO, %	CaCO ₃ , %	Ra, 10 ⁻¹² г/г
	по Моск.- Витинг. лест.	по Моск.- Витинг. лест.							
40	Q _{IV}	Q _{IV}		а	Темно-коричневый и коричневый глинистый ил				
	Q _{III}		9-10	б	Серый и светло- серый ил и глинистый ил				
	Q _{III} ^{fin gl}	Q _{III} ⁴	16-17	в	Серый ил, глинистый ил				
80	Q _{III}		20	г	Темно-серый глинистый ил				
	Q _{III} ^{ost}	Q _{III} ³	30-32	д	Серый песчанис- тый ил, тонко- слоистый				
120				е	Желтовато- серый ил и гли- нистый ил				
160	Q _{III} ^{mol}		50-52	ж	Ил и глинистый ил с прослойками песка				
	Q _{III} ^k	Q _{III} ²	65-70	з					
200				и					
240	Q _{III} ^{mik}		110	к	Серый, весьма глинис- тый ил				
	Q _{III}			л					
280				м					
320	Q _{II} ^m	Q _{III} ¹	140- 150	н	Серый ил с тон- кими прослой- ками песка				
	Q _{II} ^{od}			о	Серый, весьма глинистый ил				
360				п					

о. Шпицбергена и Земли Франца Иосифа Н. А. Белову в приатлантической котловине с глубины 3044 м впервые удалось получить колонку длиной 412 см во влажном состоянии, которая при высыхании уменьшилась до 352 см (рис. 1).

Обработка полученных материалов подтвердила общую схему стратификации осадков, намеченную по предыдущим исследованиям (1, 5).

Изучение гранулометрического, химического, минералогического и микрофаунистического состава осадков, а также результата специальных ис- 8* 115

следований (термический, радиохимический, рентгеноструктурный и электрономикроскопический анализы) указывают на изменение в строении осадков по вертикали, обусловленное сменой в северном полушарии эпох потепления и общего похолодания.

В настоящее время стратификация осадков приатлантической котловины Арктического бассейна рисуется в следующем виде.

Верхний слой осадков представлен коричневым и темно-коричневым глинистым илом. Характерным для этого слоя является наличие микрофауны североатлантического вида, среди которой преобладает *Globigerina pachyderma* (Ehrenberg), повышенное содержание железа, марганца и карбоната кальция (Fe_2O_3 до 6,5%, MnO 0,25%; CaCO_3 8,3%); органического вещества до 2,5%.

В средней части слоя залегают серые и желтовато-серые илы, в которых микрофауна отсутствует, а содержание железа, марганца и карбоната кальция заметно уменьшается.

По минералогическому составу песчано-алевритовая фракция описываемого слоя состоит на 40% из пироксенов, 15—18% составляют черные рудные минералы, до 10% — амфиболы и 10—12% — эпидот-цоизит; повсеместно присутствуют гидроокислы железа. Глинистые минералы представлены гидрослюдами с незначительной примесью каолинита, мощность слоя 82 см.

Ниже расположен слой серого песчанистого ила, а также ила с включением гальки и гравия, микрофауна отсутствует или встречается в виде единичных раковин. Содержание Fe_2O_3 уменьшается до 4,0%, MnO до 0,1%: количество CaCO_3 не превышает 3,0%; органическое вещество уменьшается до 1,5%. Слой по составу довольно однообразный и прослеживается по всем грунтовым колонкам, имеющим достаточную длину.

В отличие от вышележащего слоя, в песчано-алевритовой части осадка увеличивается содержание пироксенов до 55%, амфиболы почти отсутствуют, содержание минералов из группы эпидот-цоизита уменьшается, гидроокислы железа отсутствуют. Во фракции $<0,001$ мм количество глинистых минералов уменьшается; основным минералом является гидрослюда, повышается содержание тонкодисперсного кварца и слюды. Характер осадков свидетельствует о том, что они формировались в условиях холодного климата, по-видимому, в период оледенения.

Уровень моря в это время значительно понижался, материковая отмель арктических морей, и в том числе островная отмель о. Шпицбергена и Земли Франца Иосифа, осушалась⁽⁴⁾, о чем свидетельствует грубая зернистость отлагавшихся осадков. Мощность описываемого слоя 27—53 см.

Под отложениями холодного периода залегают глинистый и весьма глинистые илы светло-коричневого, желтовато-серого и коричневатого-серого цвета, часто с коричневыми и красно-бурыми прослойками и включением микрофауны североатлантического вида, в которых содержание Fe_2O_3 равно 5,58%, MnO 0,15% и CaCO_3 4,5%. Содержание глинистых минералов во фракции $<0,01$ мм резко возрастает. В виде примесей появляется каолинит и галлуазит. Судя по характеру вещественного состава этих осадков, они отлагались в более теплых климатических условиях и на больших глубинах, чем вышележащие.

Наступившее потепление, по-видимому, следует связывать с увеличением притока атлантических вод в Арктический бассейн и, как следствие этого, — с деградацией ледников и повышением уровня моря, что и отразилось на характере донных осадков. Мощность этих осадков порядка 30 см.

Под отложениями теплого межледникового века залегают серые и желтовато-серые тонкослойные илы, песчанистые илы и глинистые илы с тонкими песчаными присыпками и включением гальки и гравия. Микрофауна североатлантического вида отсутствует, либо встречается в виде единичных раковин. Содержание Fe_2O_3 уменьшается до 4,5%, MnO — до 0,03—0,08%, а CaCO_3 — до 3,25%. В составе фракции $<0,01$ мм возрастает количество тонкодисперсного кварца и уменьшается примесь каолинита. Судя по ве-

щественному составу этих осадков, они отлагались во время общего похолодания, вызванного оледенением. Уровень моря вновь понижается, что доказывается накоплением более грубозернистых осадков. Мощность этих осадков 45 см.

Грубодисперсные отложения холодного периода подстилаются более тонкодисперсными отложениями: глинистым и весьма глинистым илом светло-серого и желтовато-серого цвета иногда с желтоватыми прослойками. В верхней части этих осадков наблюдается обилие микрофауны атлантического вида. Содержание Fe_2O_3 в осадках увеличивается до 6,4%; MnO — до 0,19%, CaCO_3 — до 6,0%, органического вещества — до 3,6%. Нижняя часть слоя представлена весьма глинистым илом с песчаными присыпками. Микрофауна имеется в средней части слоя. Минералогический состав этих осадков резко меняется. В песчано-алевритовой фракции содержание пироксенов порядка 18%, амфиболов 10%; до 20% возрастает содержание минералов группы эпидот-цоизита, содержание граната местами достигает 15%; повсеместно присутствуют гидроокислы железа. Среди глинистых минералов вновь появляются в виде примеси каолинит и галлуазит. Вещественный состав описываемых осадков указывает на то, что они формировались в теплый период обширной трансгрессии, когда береговая линия отступила далеко на юг. Вновь широким фронтом поступают теплые атлантические воды. В связи с повышением уровня моря и углублением Арктического бассейна накапливаются тонкодисперсные осадки. Наличие пылеватых присыпок в нижней части слоя, по-видимому, свидетельствует о климатической сезонности в осадкообразовании. Мощность слоя этих осадков 80 см.

Под осадками трансгрессии залегает серый ил, переслаивающийся с тонкозернистым желтовато-серым песком. Микрофауна отсутствует. Содержание железа, марганца и карбоната кальция уменьшается (Fe_2O_3 4,40%; MnO 0,06%; CaCO_3 1,9%). Минералогический состав этих осадков резко меняется. В песчано-алевритовой фракции по сравнению с вышележащими осадками резко увеличивается содержание пироксенов до 45%, амфиболы почти отсутствуют, содержание минералов из группы эпидот-цоизита уменьшается до 10%, гранатов до 2—3%. Гидроокислы железа отсутствуют. Среди глинистых минералов исчезает каолинит. Вещественный состав этих осадков свидетельствует о том, что они отлагались в период очередного оледенения, когда приток теплых атлантических вод в Арктический бассейн сократился. Судя по характеру этих осадков, уровень моря значительно понизился, отчего материковая отмель, и в том числе островная отмель о. Шпицбергена и земли Франца Иосифа, полностью осушилась. Мощность слоя этих осадков порядка 35 см.

Наиболее древними осадками, которые были вскрыты в колонке со станции № 5, оказались серые, весьма глинистые илы, в которых, хотя и редко, но встречается еще микрофауна североатлантического вида, свидетельствующая о проникновении теплых атлантических вод в Арктический бассейн. Содержание железа, марганца и карбоната кальция несколько выше, чем в предыдущем слое осадков (Fe_2O_3 5,1%; MnO 0,14%; CaCO_3 2,9%); органическое вещество 3,3%. Наличие тонкодисперсных осадков свидетельствует об углублении бассейна, а повышение в содержании железа, марганца, карбоната кальция и органического вещества — о потеплении климата. Судя по этим данным, описываемые осадки отлагались в период межстадиального потепления. Однако всего этого слоя осадков пройти не удалось, грунтовая трубка вскрыла их только на протяжении 30 см.

Данные по определению содержания радия в осадках свидетельствуют, что максимум содержания радия, равный $4,3 \cdot 10^{-12}$ г на грамм сухого вещества, отмечен на глубине 45 см от верха колонки, что соответствует 9200 годам. Исходя из этих данных, скорость накопления современных осадков равна примерно 5 см в 1000 лет. В осадках с глубины 45 - 47 см содержание радия уменьшается и находится примерно в кларковых пределах $0,7 - 0,8 \cdot 10^{-12}$ г/г. Небольшой максимум в содержании радия, равный $2,7 \cdot 10^{-12}$ г/г,

на глубине 156—158 см является адсорбционным, о чем свидетельствует тонкая дисперсность осадков и повышенное содержание марганца и железа.

По данным А. П. Лисицына ⁽²⁾, скорость осадконакопления на глубоководных участках Охотского моря несколько больше, чем в обследованном районе: именно, в южной, глубоководной области Охотского моря скорость осадконакопления составляет 8—9 см в 1000 лет, а в северной увеличивается до 30—100 см в 1000 лет; за среднюю величину А. П. Лисицын принимает 30—40 см в 1000 лет. Сравнивая наши данные со скоростями накопления осадков в Северной Атлантике, получаем довольно хорошее их совпадение. Шотт ⁽⁷⁾ расценивает скорость накопления современных осадков в Северной Атлантике как 0,53—2,13 см, а темного («синего») ила — как 0,9—3,3 см в 1000 лет.

На основании стратификации осадков и определения содержания в них радия устанавливается следующий абсолютный возраст изученных горизонтов и проводится сопоставление их с отложениями четвертичного периода на суше по схемам А. И. Москвитина и С. А. Яковлева.

1. Современные осадки отлагались от настоящего времени до 9—10 тыс. лет назад.

2. Осадки холодного периода — финигляциаль, или четвертое новое оледенение в Европе и сартанское в Сибири — от 9—10 до 16—17 тыс. лет назад.⁹

3. Осадки теплого периода отлагались от 16—17 до 20 тыс. лет назад.

4. Осадки холодного периода осташковского, или третьего нового, оледенения, в Европе и второй стадии зырянского оледенения в Сибири — от 20 до 30—32 тыс. лет. назад.

5. Осадки теплого межледникового мологосексинского века от 30—32 до 50—52 тыс. лет назад.

6. Осадки следующего холодного периода по времени, очевидно, соответствуют калининскому, или второму новому оледенению в Европе и первой стадии зырянского оледенения в Сибири — от 50—52 до 65—70 тыс. лет назад.

7. Отложение нижележащих осадков теплого периода происходило во время бореальной трансгрессии (микулинский век) в интервале от 65—70 до 110 тыс. лет назад.

8. Нижележащие отложения холодного периода отлагались уже в период Московского, или первого нового, оледенения в Европе и тазовского в Сибири — в интервале от 110 до 140—150 тыс. лет назад.

9. Самый нижний слой осадков, вскрытых трубкой, формировался в последний теплый период среднечетвертичной эпохи — от 150 тыс. лет назад и ранее. Начало этого периода, по имеющимся у нас данным, не установлено.

Сравнивая абсолютный возраст морских донных отложений по грунтовой колонке со станции № 5 с материалами по Северной Атлантике и Караибскому морю, мы видим, что полученные цифры близки к данным Урри ⁽⁷⁾, который выделяет вюрм (10—70 тыс. лет), рисс-вюрм (70—110 тыс.), рисс (110—190 тыс. лет) и миндель-рисс (до 300 тыс. лет).

Таким образом, изученная колонка грунта впервые дала возможность восстановить геологическую историю приатлантической котловины Северного Ледовитого океана за период последних 160—170 тыс. лет.

Арктический институт
Институт геологии Арктики

Поступило
20 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Белов, Н. Н. Лапина, Изв. АН СССР, сер. геол., №7, 3 (1956).
² А. П. Лисицын, Тр. Инст. океанол., 13, 16 (1955). ³ А. И. Москвитин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 20 (1954). ⁴ В. Н. Сакс, Тр. Арктич. научн.-иссл. инст., 201, 1 (1948). ⁵ В. Н. Сакс, Н. А. Белов, Н. Н. Лапина, Природа, № 7, 13 (1955). ⁶ С. А. Яковлев, Природа, № 10, 14 (1950). ⁷ W. D. Urri, J. Mar Res., № 3 (1948).

Н. С. БЕСКРОВНЫЙ

НЕФТЕПРОЯВЛЕНИЯ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ТРУБКАХ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 1 II 1958)

При разведке Нижне-Илимских месторождений железных руд⁽¹⁾ и коренных месторождений алмазов в бассейне р. Вилюя были обнаружены нефтепроявления в агломератах основных и ультраосновных пород, выполняющих вулканические трубки.

В связи с теоретическим интересом указанных нефтепроявлений они были обследованы автором в обоих районах. В первом районе автор изучал нефтепроявления в вулканических трубках* Желдон — III, Желдон — II, Желдон — I, Татьяна и Пасмурный. Упомянутые трубки имеют средний поперечник 0,5 км и на поверхности прорывают горизонтально залегающие мергели верхнего кембрия, известняки, мергели и песчаники ордовика и песчаники силура. Желдонские трубки находятся в 5 км к западу от свода Тубинской антиклинали, имеющей ширину 3 км. Трубки Татьяна и Пасмурный приурочены к Коршуновской флекуре, осложненной на юго-восточном крыле разломом (М. А. Иващенко).

Для Нижне-Илимских трубок характерен компенсационный прогиб слоев в полосе шириной несколько десятков — первых сотен метров вокруг трубки с углами наклона пород до 60° в сторону трубки⁽²⁾. Компенсационный прогиб слегка усложнен блоковой тектоникой вблизи тела трубки.

Жидкие и полужидкие битумы встречены в скарнированной туфобрекчии, траппе, магнетитовой руде и пироксен-кальцитовом скарне в следующих интервалах трубки Татьяна: скважина № 1 336—351 и 527—551 м, скважина № 3 427—436 и 459—555 м и скважина № 5 271—333 м, а также в трапповой брекчии, туфобрекчии, траппе и хлорит-кальцит-гранатовом скарне в следующих интервалах трубки Желдон-III: скважина № 6 132—245 м, скважина № 12 35—135 м и скважина № 1488—192 м. В трапповой брекчии жидкие битумы находятся в следующих интервалах трубки Желдон-I: скважина № 7 146—159 м и скважина № 16 199—224 м.

Твердые блестящие и аморфные черные асфальты встречены в обохренной трапповой брекчии в 7 шурфах и 3 канавах на трубке Желдон-III, в одной канаве на трубке Желдон-II и в двух канавах на трубке Пасмурный. Жидкие и твердые битумы известны и в других вулканических трубках Нижне-Илимского района.

Нефтепроявления приурочены к трещинам и пустотам всех пород, выполняющих трубки. Трещины с битумом образовались после других закрытых трещин, так как они секут все закрытые трещины, в том числе и с белым мелкозернистым кальцитом. Но чаще трещины с битумом и пиритом располагаются в пределах кальцитовых жил, где условия для образования новых трещин были благоприятнее, чем в самих изверженных породах. В кальците битумы выполняют большие трещины, каверны, гнезда и поры, а также насыщают межзерновое пространство, окрашивая кальцит в желтый и ко-

* Г. И. Антиповым они тракуются как грабены.

ричевый цвета. Величина пустот с битумом в скальне достигает $4 \times 7 \times 2 \text{ см}^3$ (Татьянка, скважина № 3).

Химические анализы битумов, проводившиеся Н. И. Богородицкой, дают непрерывный ряд битумов от тяжелой нефти к асфальту* (табл. 1). Это изменение обусловлено процессами выветривания нефти в верхних частях трубок.

Таблица 1

Местонахождение образца	Элементарный анализ, %					Компонентный анализ, %				Характеристика битума
	C	H	S	N + O	C/H	Масла	Бензолные смолы	Спиртобензолные смолы	Асфальтены	
Тр. Татьянка, скв. № 3, 514—525 м	87,68	11,68	0,41	0,23	7,5	60,27	18,94	6,62	15,29	Полужидкая вязкая черная нефть
Тр. Татьянка, скв. № 5, 271—332 м	87,43	11,78	0,35	0,44	7,4	71,63	19,01	4,93	4,30	Полужидкая вязкая черная нефть
Тр. Татьянка, скв. № 1, 336—354 м	87,26	11,36	0,22	1,16	7,7	44,71	26,58	13,37	12,48	Полужидкая вязкая черная нефть и твердый черный блестящий асфальт
Тр. Желдон-I, скв. № 16, 197—220 м	87,06	10,83	0,42	1,69	8,0	53,55	28,07	6,07	11,64	Полужидкая вязкая нефть и твердый черный блестящий асфальт
Тр. Желдон-III, скв. № 6, 191—194 м	80,24	9,52	1,35	8,89	8,4	50,21	15,04	4,75	29,92	Твердый вязкий блестящий черный асфальт
Тр. Желдон-III, канава № 32, 2,1—2,2 м	85,12	9,55	0,11	5,22	8,9	40,44	32,07	9,53	17,64	Твердый хрупкий блестящий асфальт, легко загорается от спички
Тр. Пасмурный, канава № 4, 2,2—2,3 м	77,93	9,57	0,63	11,87	8,2	12,15	17,20	12,50	56,30	Твердый блестящий асфальт, горит и плавится, нацело растворяется в хлороформе

Битумы приурочены к трещиноватым участкам изверженных пород как в центре трубок (Желдон-III), так и по их периферии и прослежены в глубину до 555 м. Наблюдались битумы и по трещинам мергелей в контакте с трубами Желдон-III и Желдон-II.

Мергели и известняки ордовика, взятые нами в районе трубок Пасмурный и Желдон-III, содержат ничтожное количество органического вещества, не являющегося нефтяным битумом, что согласуется с данными А. К. Крыловой, изучавшей битуминозность ордовика. Таким образом, все факты говорят в пользу вертикальной миграции нефти снизу в вулканических трубках Нижне-Илимского района. При этом трубки находятся в таких геологических условиях — компенсационный прогиб горизонтально залегающих осадочных пород вокруг трубок, прорывающих эти породы в структурно-пониженных участках, — что миграция нефти в трубки из пород, прорываемых ими, по-видимому, исключается.

В бассейне р. Вилюя были изучены нефтепроявления в кимберлитовых трубках Мир, Удачная и Зарница.

Разрез осадочных пород в районе трубки Мир, по данным скважины № 29, расположенной в 1,5 км к юго-западу от трубки, следующий (сверху вниз): известняки и мергели нижнего ордовика (96 м), красноцветные мергели (112 м)

* В работе В. Г. Васильева и др. (3), к сожалению, не сказано, что битумы из бассейна р. Тубы, два анализа которых они приводят, происходит из вулканических трубок.



Рис. 1. Нефть и кварц в полостях и трещинах кимберлита трубки Мир



Рис. 2. Пустотелая круглая конкреция из кристаллов кварца с прослойками халцедона, выполненная внутри полужидкой нефтью, в кимберлите трубки Мир

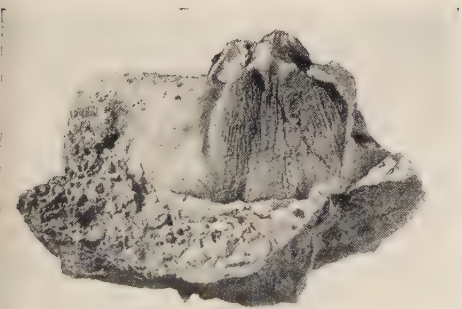


Рис. 2. *Licharewia rugulata* (Kut.). Ядро, вид с внутренней стороны брюшной створки, № 1119/1820, р. Сок, нижеказанский подъярус

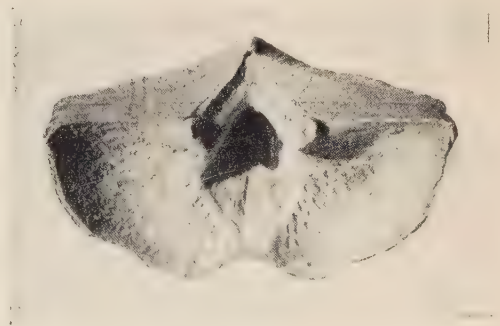


Рис. 3. *Permospirifer keyserlingi* (Netsch.). Брюшная створка, вид с внутренней стороны, 2 ×, № 1120/267, р. Пинега, нижеказанский подъярус

известняки и зеленоватые мергели (31 м) верхнего кембрия, с перерывом залегающие на известняках еще не установленного возраста (116).

По данным ряда авторов (⁴), важной структурной чертой района трубки Мир является тектоническое нарушение, контролирующее западный контур нижнеюрских песчаников к северо-востоку от трубки и прослеживающееся в средней части кимберлитового тела в виде брекчии дробления в кимберлите, скрепленной кварцем. По-видимому, оно, встречено и в скважине № 29 в интервале 212—331 м. В этом интервале известняки сильно трещиноваты. иногда брекчированы, часто имеют угол падения 20—45°, т. е. несут на себе явные следы механического воздействия. Известняки и мергели до глубины 212 м и известняки с глубины 331 м до забоя скважины (355 м) находятся в ненарушенном горизонтальном залегании.

Нефть вместе с кварцем, пиритом и галенитом выполняют в кимберлите трубки Мир полости объемом до $6 \times 10 \times 4 \text{ см}^3$ и подводящие к ним трещины (рис. 1). В полостях кимберлитов встречаются пустотелые кварцевые конкреции шаровой формы (рис. 2) с толщиной стенок до 0,5 см и диаметром до 3 см, выполненные внутри полужидкой нефтью. Внутренняя и внешняя поверхности пустотелых конкреций устланы кристаллами кварца.

Жидкие и твердые битумы по трещинам кимберлитов встречены в 23 шурфах и скважинах по всей площади трубки и прослежены до глубины 509 м (скважина № 31). Встречены они также по трещинам известняков вблизи трубки в нескольких скважинах и шурфах. Так, скважина № 2 на глубине 98 м вышла из кимберлита в брекчированный известняк, сильно пропитанный жидкой нефтью.

Жидкий и твердый битумы вместе с кальцитом, гипсом и иногда серой прослежены по трещинам всех пород до самого забоя скважины № 29. Наиболее многочисленные битумопроявления отмечены в известняках зоны тектонического нарушения. Здесь же в интервале 213, 60—214, 70 м жидкая нефть сильно пропитывает известняки. Во вскрытом скважиной разрезе кембрия и ордовика встречены прослои известняков, слабо пропитанных нефтью и издающих при ударе запах керосина.

В некоторых горных выработках и скважинах по трещинам в кимберлитах шириной до 3 см отмечены проявления оранжево-желтого озокерита вместе с твердым темным битумом, при этом озокерит тяготеет к средним частям трещин. В других случаях средняя часть трещин выполнена кварцем и отложившимся после него белым кальцитом, а по краям трещин развит озокерит и твердый битум. Озокерит вместе с темным битумом образовались из нефти, которая мигрировала по трубке, видимо, раньше, чем наблюдаемая ныне в кимберлите жидкая нефть.

Трубки Удачная и Зарница (бассейн р. Далдын) прорывают на поверхности известняки, зеленоватые мергели и доломиты нижнего ордовика и приурочены, как и большинство трубок этого района, к двум флексурам (⁵). Падение пород нижнего ордовика в районе составляет доли градуса и только в пределах крутых крыльев флексур приближается к 1°.

Проявления полужидких и твердых битумов вместе с кальцитом, пиритом и иногда кварцем по трещинам в кимберлитах трубки Удачная отмечены в 25 шурфах и скважинах по всей площади трубки до глубины 192 м (скважина № 14). Твердый битум обнаружен в нескольких шурфах на трубке Зарница. При горных работах в 5 шурфах трубки Зарница и в 3 шурфах трубки Удачная были встречены интенсивные выделения углеводородных газов из трещин кимберлитов иногда со слабым шумом и под напором. Интенсивность газопроявлений не снижалась в течение месяца до закрытия шурфов (В. Н. Щукин). Произошло несколько взрывов газа в шурфах от неосторожного обращения с огнем. В некоторых шурфах на трубке Зарница выделялись негорючие газы.

Нефтепроявления известны и в кимберлитовых трубках бассейна р. Оленек. Благодаря любезности Р. К. Юркевича и М. А. Крутойрского нами по-

лучены образцы асфальта из трубок Начальная (р. Алакит) и Ленинград (р. Омоноос).

Жидкие и твердые битумы в трещинах всех пород нижнего ордовика, а также прослой известняков, слабо пропитанных нефтью и с запахом керосина, зарегистрированы во многих скважинах в контакте с трубкой Удачная и в обнажениях по р. Далдын. Эти же отложения в 50 км к западу от трубки, в долине р. Алакит, не содержат никаких битумопроявлений (К. К. Макаров). Нахождение нефти в трещинах кимберлитов и горизонтально залегающих пород нижнего ордовика, прорываемых этими кимберлитами в бассейне р. Вилуя, указывает на вертикальную миграцию нефти снизу. Это же подтверждает и ассоциация нефти в трещинах кимберлитов с минералами гидротермального происхождения (кварц, сульфиды и др.).

Подтверждением того, что описанные нами нефтепроявления в вулканических трубках имеют закономерный характер, является наличие аналогичных нефтепроявлений в вулканических трубках других стран (⁶⁻¹³), находящихся в самых различных геологических условиях.

Так, асфальт известен в трубках Восточного Файфа (Шотландия), Лимани (Франция), Швабии (Западная Германия) и Бэрклиист (Южная Африка). Углеводородные газы описаны в трубках Кимберлей и Булфонтейн. Отмечаются и карманы с нефтью (¹⁰) в кимберлитовых трубках Южной Африки.

Все эти трубки находятся в нефтеносных районах. Только в Лимани было получено ничтожное количество нефти из скважины.

Автор считает своей приятной обязанностью выразить признательность проф. Н. А. Кудрявцеву за указания при выполнении работы и ценные замечания при просмотре данной рукописи.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский
геолого-разведочный институт

Поступило
30 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Антипов, Сов. геол., № 61, 144 (1957). ² П. Е. Оффман, Изв. АН СССР, сер. геол., № 10, 15 (1957). ³ В. Г. Васильев и др., Геологическое строение юга Сибирской платформы и нефтеносность кембрия, 1957, стр. 211. ⁴ А. П. Бобринев и др., Алмазы Сибири, 1957, стр. 12. ⁵ М. М. Одинцов, Изв. Вост. фил. АН СССР, № 1, 28 (1957). ⁶ A. Geikie, The Ancient Volcanes of Great Britain, London, 2, 1897, p. 79. ⁷ M. P. Glangeaud, Ann. d. Mines, 4, 18 (1923). ⁸ J. Jung, Geologie de l'Auvergne et ses confins bourbonnais et Limousins, Paris, 1946, p. 142. ⁹ С. А. Ковалевский, Грязевые вулканы южного Прикаспия, Баку, 1940, стр. 182. ¹⁰ E. Bruet, Le diamant, Paris, 1952, p. 227. ¹¹ M. A. Muelle, Ann. d. Mines, 7, 250 (1885). ¹² A. F. Williams, The Genesis of the Diamond, London, 1, 1932. ¹³ A. L. du Toit, Ninth Annual Report of the Geological Commission, Capetown, 1904.

М. Ф. ДАШКО и С. П. ГРИДИНА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО РАСЩЕПЛЕНИЮ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ КАРАГАНДИНСКОГО БАСЕЙНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 6 II 1958)

Работая в течение многих лет над изучением вопроса геологии, тектоники и строения угольных пластов Карагандинского бассейна, мы смогли собрать материал по расщеплению угольных пластов, позволяющий по-новому толковать синонимику некоторых угольных пластов и особенности их развития.

Примеры расщеплений в угольных пластах карагандинской свиты удалось наблюдать на таких устойчивых в разрезе и выдержанных на площади угольных пластах, как k_{12} (Верхняя Марианна) и k_{14} (Четырехфутовый), первый из которых является лишь составной частью нижележащего пласта k_{11} , а второй — пласта k_{13} (Шестифутового) (рис. 1). Обе пары сопряженных

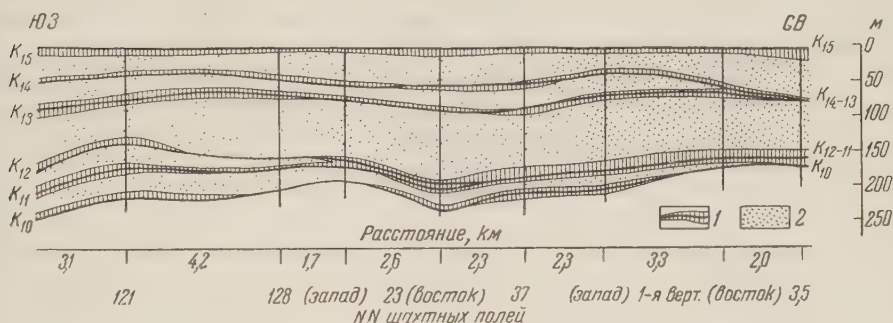


Рис. 1. Схематический разрез средней части Карагандинской свиты (при условном изображении пласта k_{15} в горизонтальном положении). Фации: 1 — болотная и озерная, 2 — речных русел. k_{15} — k_{10} — индексы угольных пластов

угольных пластов в практике местных геологоразведочных организаций всегда рассматривались как самостоятельные пласты, что, как увидим ниже, не соответствует истине.

Детальные исследования, производившиеся в течение последних 7—8 лет группой сотрудников Лаборатории геологии угля АН СССР по изучению литологии, фаций и строения угольных пластов карагандинской свиты (^{4, 6, 11}) под руководством А. А. Петренко, позволили последнему выступить (³) с довольно обоснованным утверждением, что отложение карагандинской свиты проходило на фоне непрерывного подъема обширной области Центрального Казахстана, в результате нарастания региональных движений средне-карбовой или судетской орогенической фазы. Близкого взгляда на условия образования карагандинской свиты придерживается и М. С. Быкова (¹), несмотря на расхождения ее с А. А. Петренко в оценке возраста свиты.

Влияние тектонического режима на палеогеографическую смену усло-

вий осадко- и угленакопления в Карагандинском бассейне можно считать установленным.

Характер колебательных движений и их направленность отчетливо сказываются на последовательной смене различных слоев в вертикальном направлении, благодаря чему одинаковые или близкие тектонические режимы далекого прошлого отражаются в разрезах осадочных толщ. В угленосной толще, как известно, самым характерным и достоверным является распределение угольных пластов. Сходство в распределении угольных пластов в разрезах отдельных бассейнов и месторождений может, до известной степени, указывать на сходство тектонических условий формирования этих бассейнов и месторождений. Само собой разумеется, что полного сходства в разрезах угленосных толщ различных бассейнов никогда не бывает, ибо практика показывает, что угольные пласты даже в одном и том же бассейне, вследствие неодинаковой мощности межпластовых слоев, занимают различный стратиграфический уровень и часто залегают на породах совершенно несходных фациальных типов. Общность тектонических режимов и, как результат, общее сходство разрезов двух или нескольких бассейнов могут служить отчасти и доказательством одновременности их образования в крупном геологическом времени. Сам по себе отдельно взятый геотектонический признак, конечно, не может служить обоснованием для установления возраста угленосных толщ; но в совокупности с палеонтологическими данными, равно как и данными по метаморфизму углей и вмещающих пород, строению угольных пластов и их петрографическому составу, он, безусловно, должен учитываться, если слоеобразование мы рассматриваем как результат колебательных движений.

Вполне естественно, что А. Я. Дубинский⁽³⁾ при сравнении разрезов угленосных толщ Кузнецкого и Карагандинского бассейнов указывает на заметное выраженное общее сходство в характере распределения угольных пластов в этих бассейнах, объясняемое близким тектоническим режимом обоих бассейнов в период образования угленосных толщ. На это сходство указывает также и наличие расщеплений в некоторых угольных пластах карагандинской свиты Карагандинского бассейна.

Карагандинская свита, как известно, является наиболее угленасыщенной в разрезе угленосного карбона Караганды, причем самые мощные угольные пласты приурочены к наиболее мощным ритмам, в наборе фаций которых преобладают осадки континентальных пойменно-русловых и озерных фаций. Повторяемость в вертикальном разрезе определенного набора фаций, подчеркивающая ритмичность в строении угленосных свит, впервые для Караганды была установлена Г. А. Ивановым и П. Ф. Ли в 1938 г. В дальнейшем на более широком материале всей угленосной толщи Караганды ритмичное строение продуктивного карбона получило наиболее полное и всестороннее освещение в работах ((^{4, 5, 8, 10-12}) и др.).

Следует отметить, что первоначальное название ритмов в Карагандинском бассейне давалось всеми исследователями по основным угольным пластам, участвующим в строении каждого ритма, включая и расщепившиеся пласты. Поэтому существуют ритмы пластов k_{11} , k_{12} , k_{13} и k_{14} , хотя пласты k_{11} и k_{14} являются только нижними частями расщепившихся пластов k_{12} и k_{13} . Это не значит, что фациально-ритмический метод изучения угленосных толщ является настолько несовершенным, что части одного угольного пласта принимаются за две совершенно самостоятельные стратиграфические единицы — ритмы. Это указывает только на то, что 1) так называемое расщепление пластов является результатом различной тектонической подвижности отдельных участков фундамента бассейна в период формирования угленосной толщи; 2) различная подвижность участков бассейна тесно связана с колебательными движениями; 3) колебательные движения, вследствие различий в размерах амплитуды колебаний, могут иметь несколько ограниченное строение, что в границах одного бассейна может привести к сочетанию нескольких периодов колебаний, в результате которых возник-

нет полный набор фаций; 4) полное колебательное движение может произойти в относительно короткий промежуток времени, что говорит о крайней мобильности фундамента угленосной толщи в бассейне.

Карагандинская свита, как одна из наиболее полно изученных свит в бассейне, пласты которой в течение более 25 лет подвергаются систематической разработке шахтами, отличается следующими характерными чертами:

1. Распределение угольных пластов в вертикальном разрезе довольно равномерно, причем наиболее мощным пластам соответствуют и самые мощные ритмы (k_7 , k_{10} , k_{12} , k_{13}).

2. Мощность отдельных ритмов колеблется от 15—20 до 100—145 м.

3. Новый ритм, как правило, начинается с размыва части нижележащего ритма и отложения русловых фаций.

4. Породы, вмещающие угольные пласты, представлены на 70—78% песчаниками речных фаций — русел, пойм, стариц.

5. Основные рабочие угольные пласты и вмещающие их породы выдерживаются на всей центральной части бассейна настолько хорошо, что они не уступают бассейнам с параллическим строением угленосных толщ, несмотря на типично континентальные условия образования самой карагандинской свиты.

6. Все угольные пласты рабочей мощности обладают сложным строением, а наиболее мощные из них, по терминологии А. А. Любер (⁷), относятся к группе сложно заканчивающихся.

7. Угольные пласты обладают непрерывностью залегания, за исключением участков с эрозионными размывами, характеристика которых приводится в работах (², ¹³).

8. Ритмы средней и верхней частей карагандинской свиты характеризуются ограниченным набором фаций: болотных, озерных и речных — причем мощность речных фаций (песчаников) явно преобладает над всеми другими типами фаций.

9. Мощность средней части свиты (от пласта k_{10} до пласта k_{15}) закономерно увеличивается в направлении с северо-востока на юго-запад, достигая на северо-востоке карагандинской синклинали 190 м, а на юго-западе 325 м.

10. В этом же направлении происходит и расщепление мощных угольных пластов. От пласта k_{13} отщепился пласт k_{14} , который в центральной и юго-западной частях имеет самостоятельное значение, вплоть до выделения ритма пласта k_{14} .

Расщепление пласта k_{12} на пласты k_{12} и k_{11} происходит в восточной части шахтных полей №№ 22 и А, расположенных в 5—10 км на юго-запад от шахтных полей №№ 33/34 и 35, где зафиксировано начало расщепления пласта k_{13} .

Строго говоря, происходит расщепление не пласта k_{12} , а пласта k_{11} , который находится стратиграфически ниже пласта k_{12} , и, несомненно, образовался раньше его. Но поскольку в свое время, более 50 лет тому назад, первая стратиграфическая колонка угленосных свит Карагандинского бассейна была составлена на Промышленном участке, где пласт k_{11} отсутствует, то пласту k_{12} было присвоено название Верхняя Марианна. Известно также, что пласт k_{12} является мощным и выдержанным пластом, достигающим 6,5—8,5 м мощности. К тому же положение его в разрезе свиты является маркирующим, поэтому менять индекс пласта в настоящее время нецелесообразно, хотя в действительности пласт k_{12} (Верхняя Марианна) является пластом k_{11} .

Расщепление угольных пластов k_{12} и k_{13} установлено нами на достоверных материалах шахтной геологии и детальных разведок шахтных полей. В карагандинской свите нами выявлено расщепление и ряда других угольных пластов, как например пласта k_8 (Слоистого) и k_1 (Вышесреднего), но расщепления этих пластов установлены на ограниченных площадях. Огра-

ниченность эта, возможно, обусловлена еще недостаточной разведанностью нижних пластов свиты.

В северо-восточной части центрально-карагандинской структуры на верхних горизонтах шахт №№ 35 и 33/34 имеется только один пласт k_{13} , общая мощность которого достигает 4,50—5,00 м, а мощность угольной массы 3,80—4,10 м. Пласт имеет сложное строение и представлен 7—8 угольными пачками, разделенными прослойками аргиллитов и углистых аргиллитов. Коэффициент засоренности (отношение суммы мощностей породных прослоев к общей мощности пласта) колеблется от 21 до 36. Породные прослои в пласте неустойчивы по мощности и имеют линзообразный характер. На нижнем горизонте шахты № 35 и в западном крыле шахты № 33/34 в верхней части пласта k_{13} появляется прослой аргиллитов, мощностью 0,20 м, который закономерно увеличивается в юго-западном направлении. Значительное увеличение междупластья происходит за счет появления песчаников, мощность которых достигает 35,0—64,0 м. С появлением в междупластье песчаников в разрезе карагандинской свиты начинается существование двух самостоятельных пластов: k_{13} и k_{14} . Пласты и разделяющие их песчаники выдерживаются на громадной площади бассейна, хотя мощность песчаников, а равно мощность и строение пластов подвержены значительным колебаниям.

Расщепление пласта k_{12} наблюдается также в восточной части карагандинской синклинали, на полях шахт №№ 22 и А. Начало расщепления характеризуется появлением в нижней пачке пласта породного прослоя, мощность которого в западном направлении довольно быстро увеличивается от 0,02 м на поле шахты А до 2,60 м на смежном шахтном поле № 22, и до 6,0 м на шахтном поле № 23.

Породный прослой вначале представлен только аргиллитами, а затем, при увеличении мощности, в разделяющей пласты k_{11} и k_{12} пачке появляются песчаники и алевролиты, в то время как аргиллиты слагают лишь непосредственную почву и кровлю пластов. С появлением песчаников мощность пачки, разделяющей угольные пласты k_{11} и k_{12} , возрастает до 20—30 м и достигает максимума (40 м) на Алабасском участке, расположенном в юго-западной части Центрально-карагандинской синклинали.

Наибольшие мощности пласта k_{12} (7,5—9,0 м) зафиксированы в восточной части названной синклинали, т. е. там, где он не расщеплен или расщепление его только начинается. В западной и юго-западной частях синклинали, где пласты k_{12} и k_{11} существуют раздельно, пласт k_{12} достигает мощности 4,5—5,0 м, а пласт k_{11} обретает рабочее значение, достигая 0,80—1,0 м.

Пеллециподовая фауна, сопутствующая породам кровли пласта k_{12} , как правило, встречается и в аргиллитах кровли пласта k_{11} .

Изложенные примеры расщепления угольных пластов не одиночны в карагандинской свите и наблюдаются во всех ее частях. Более того, подобные явления имеются и в подстилающей ашлярикской свите и не исключены в более молодых «верхних угленосных свитах» бассейна.

Геологический трест «Казахуглегеология»
г. Караганда

Поступило
11 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Быкова, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954). ² О. А. Дзенс-Литовская, там же. ³ А. Я. Дубинский, Сов. геол., сборн. 28 (1948). ⁴ Т. А. Ишина, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 3 (1955). ⁵ В. В. Коперина, там же, в. 4 (1956). ⁶ Н. М. Крылова, там же, в. 2 (1954). ⁷ А. А. Любер, там же. ⁸ А. А. Петренко, М. И. Ритенберг, Сборн. памяти акад. П. И. Степанова, Изд. АН СССР, 1952. ⁹ А. А. Петренко, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954). ¹⁰ А. А. Петренко, Тр. Лаб. геол. угля, в. 6 (1956). ¹¹ Н. В. Ренгартен, Тр. Лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954). ¹² Е. А. Слатвинская, там же. ¹³ А. А. Трофимов, Геолого-структурный анализ угленосной толщи Карагандинского бассейна на основе материалов шахтной геологии, Автореферат докторской диссертации, Московск. геол. развед. Инст., 1956.

А. Д. СЛЮСАРЕВА

РОДЫ *LICHAREWIA* EINOR И *PERMOSPIRIFER* KULIKOV
В КАЗАНСКОМ МОРЕ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 19 IV 1958)

Существование двух родов среди казанских (верхнепермских) спириферид с гладким синусом признается далеко не всеми палеонтологами — может быть потому, что имеющиеся в литературе описания их неполны. При изучении внутреннего строения этих родов с помощью серии пришлифовок были выявлены новые черты различия между ними. Описание этих черт и является задачей данной статьи.

Казанские спириферы, впервые полно описанные А. В. Нечаевым (¹), были им разделены на 3 группы: группу *Spirifer rugulatus* Kut., группу *Spirifer schrenki* Keys. и группу *Spirifer keyserlingi* Netsch. В основу этого деления были положены, главным образом, внешние признаки, а именно: форма и высота арен, форма раковины и, кроме того, характер и величина макушечного заполнения. Позднее М. Е. Мирчинк (²) и М. В. Куликов (³) объединили две группы — *Spirifer schrenki* Keys. и *Spirifer rugulatus* Kut. В 1939 г. О. Л. Эйно́р выделил относящиеся ко всем перечисленным группам казанские спириферы в новый подрод рода *Spirifer* — *Licharewia* (⁴), с типичным видом *S. stuckenbergi* Netsch. По этому поводу он писал: «Группа цехштейновых спириферов настолько хорошо обособлена от других представителей рода Соверби, распространенных в средне- и верхнепалеозойских отложениях, что, безусловно, заслуживает выделения в особый подрод. Наиболее характерными признаками нового подрода Эйно́р считает гладкий синус и седло; широкие, простые, слабо выпуклые ребра и сильное развитие раковинного выполнения макушки, слитого с зубными пластинами. Кроме того, О. Л. Эйно́р указывает на присутствие у этого рода дельтириальной пластины, также сливающейся с макушечным заполнением. М. В. Куликов (³) на основании изучения внутреннего строения тех же групп спириферов установил еще новый подрод — *Permospirifer*. Основным отличием этого подрода от *Licharewia* Einor, по словам автора, является оригинальное развитие ареи, представляющей «лишь верхнюю поверхность утолщенной стенки раковины». К этому подроду М. В. Куликовым были отнесены спириферы одной из трех вышеназванных групп, а именно группы *Spirifer keyserlingi* Netsch.

В 1955—1956 гг. Пермским палеоэкологическим отрядом Палеонтологического института АН СССР, работавшим под руководством Р. Ф. Геккера, был собран довольно обильный материал по казанским спириферам в Волжско-Камском районе и в Северном крае. В этом материале было изучено не только внешнее и внутреннее строение спириферов на отпрепарованных раковинах, но была также изготовлена серия пришлифовок их макушечной части. Одним из вопросов, требовавших выяснения, был вопрос о том, насколько *Permospirifer* и *Licharewia* отличаются друг от друга по своему внутреннему строению.

В 1956 г. подрод *Licharewia* был возведен Е. А. Ивановой в ранг рода, причем к этому роду были отнесены и виды, описанные М. В. Куликовым как принадлежащие подроду *Permospirifer**.

Ниже приводятся краткие описания этих двух родов с особенно подробной характеристикой их отличительных черт.

Род *Licharewia* Einor, 1939.

Тип рода — *Spirifer stukcenbergi* Netschajew, 1911, казанский ярус Русской платформы.

Диагноз. Представители этого рода обладают выпуклой раковиной, имеющей ясно обособленную макушку. Ареа расположена под острым углом к плоскости, разделяющей створки. Передний край обычно с небольшим явственным язычком, отогнутым к спинной створке.

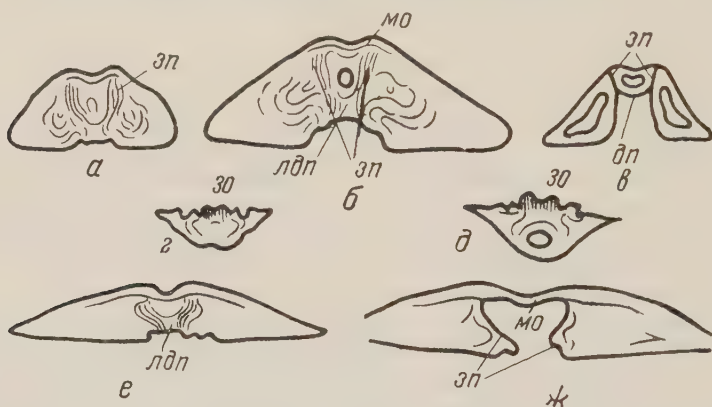


Рис. 1. Строение примакущечной части брюшной и спинной створок раковин брахиопод *Licharewia*, *Cyrtospirifer* и *Permospirifer* по пришлифовкам, $1,5 \times$. а, б — брюшная створка *Licharewia*: а — на расстоянии $\frac{1}{2}$ высоты ареи, б — по смычному краю; в — брюшная створка *Cyrtospirifer* на расстоянии $\frac{1}{3}$ высоты ареи от кончика макушки; г — спинная створка *Licharewia* на расстоянии 3 мм от кончика макушки; д — спинная створка *Permospirifer* на расстоянии 2,5 мм от кончика макушки; е, ж — брюшная створка *Permospirifer*: е — на расстоянии $\frac{1}{2}$ высоты ареи, ж — по смычному краю. зп — зубные пластины, мо — мускульные отпечатки, дп — дельтириальная пластина, лдп — ложная дельтириальная пластина, зо — зубной отросток

На пришлифовках макушечной части представителей описываемого рода хорошо видны широкие однородные зубные пластины (рис. 1а), пересекающие все макушечное заполнение. Последнее разделено этими пластинами на три камеры, заполненные концентрически расположенным раковинным веществом. Эти камеры образованы тремя конусами мантии, заходившими в макушку.

На расстоянии $\frac{1}{3}$ высоты ареи от кончика макушки зубные пластины соприкасаются своими концами, обращенными к дельтирию (ближе к макушке между ними расположено описанное выше раковинное вещество). Эти концы, несколько выступая в дельтирий, образуют там мозолистое утолщение (рис. 1б) — раковинное заполнение, составляющее дно дельтирия и часто имеющее бугорчатую форму. Изменчивость этого образования подробно описана Б. К. Лихаревым (4). По-видимому, это образование, сложенное раковинным заполнением и концами зубных пластин, и принималось рядом авторов (Б. К. Лихарев, Л. О. Эйно́р и др.) за дельтириальную пластину.

* М. В. Куликов (устное сообщение) считает *Permospirifer* самостоятельным родом, вполне равноценным роду *Licharewia*.

Разными авторами термин дельтириальная пластина понимался по-разному. Впервые этот термин был предложен Холлом и Кларком ⁽⁹⁾ для пластины, лежащей между зубными пластинами и верхней частью дельтирия и ниже уровня ареи. История этого термина и различное его понимание разными авторами достаточно подробно рассмотрены Б. В. Милорадовичем ⁽⁵⁾, поэтому мы на нем останавливаться не будем. Однако совершенно ясно, что дельтириальной пластиной не может быть названо любое образование, прикрывающее дельтирий несколько ниже ареи. Дельтириальная пластина — самостоятельный элемент, хотя и тесно связанный с зубными пластинами и стенками раковины.

На рис. 1б и в изображено внутреннее строение (по пришлифовкам) родов *Licharewia* и *Cyrtospirifer*. Здесь особенно ясно видно, что образование, прикрывающее у рода *Licharewia* дельтирий на некотором расстоянии от поверхности ареи, есть не что иное, как сходящиеся концы утолщенных зубных пластин. Следовательно, оно не гомологично дельтириальной пластине рода *Cyrtospirifer*, но занимает то же положение и, видимо, обладало сходными функциями. Представляется более целесообразным назвать это образование ложной дельтириальной пластиной *. По-видимому, последняя свойственна не только казанским спириферам — сходное образование отмечено Г. А. Безносовой ⁽¹⁾ у верхнедевонского рода *Hunanospirifer*, представители которого были найдены ею в нижнем карбоне Кузбасса.

Постоянной срединной септы у рода *Licharewia* нет, но довольно часто появляется двураздельный срединный валик.

Отпечатки мускулов дидукторов овальной формы, приостренные в примакушечной части; радиальная штриховка в передней части мускулов расположена почти продольно, благодаря удлинению этой части отпечатка (рис. 2, см. вклейку к стр. 119).

Строение спинной створки и ее отличие от таковой рода *Permospirifer* можно видеть на рис. 1 г и д.

Г е о л о г и ч е с к о е р а с п р о с т р а н е н и е. Представители рода *Licharewia* распространены на Русской платформе в бассейнах рр. Волги и Камы, единичные экземпляры отмечены с севера Европейской части СССР и с р. Колымы.

Особенно обильны представители рода *Licharewia* (*L. rugulata* (Kut.) и *L. stuckenbergi* (Netsch.)) в более южных частях Казанского бассейна, значительно удаленных от открытого моря (Волжско-Камский район), на север они заходили лишь в виде единичных экземпляров. Хотя некоторые виды (*Licharewia grewinkii* (Netsch.)) были ограничены в своем распространении северной частью бассейна (Архангельская обл.), они не достигали в этих местах значительного обилия.

Р о д *P e r m o s p i r i f e r* К у л и к о в, 1950

Т и п р о д а — *Spirifer keyserlingi* Netschajev, 1911; казанский ярус Русской платформы.

Д и а г н о з. Раковина утолщенная, эллипсовидная. Макушка слабо или совсем не отграничена. Ареа расположена почти параллельно плоскости, разделяющей створки.

Указание М. В. Куликова ⁽³⁾ на различное происхождение ареи у родов *Permospirifer* и *Licharewia* не подтвердилось. У *Permospirifer* ареа представляет такое же самостоятельное образование, как и у *Licharewia*, а заполнение подарейного пространства является вторичным. Это подтверждается, во-первых, тем, что у более молодых экземпляров заполнение не столь велико и оставляет свободное пространство на 1—2 мм от смычного края; во-вторых, наличием слабо заметных остатков примакушечных полостей, в которые, очевидно, заходили конуса мантии.

* Термин предложен Е. А. Ивановой.

Основное различие *Licharewia* и *Permospirifer* заключается во внутреннем строении. У *Permospirifer* зубные пластины редуцированы, на небольшом расстоянии от кончика макушки (2 мм) они широкие, короткие, дуговидно изогнутые, доходят до мускульного поля, расположенного на расстоянии 1—2 мм от дна створки. Пространство между мускульным полем и наружной поверхностью раковины заполнено гомогенным раковинным веществом (рис. 1 е). По мере приближения к смычному краю зубные пластины утоньшаются, приобретая вид узкой полоски, идущей по бокам дельтириальной полости (рис. 1, ж); ниже смычного края они исчезают совсем. Расположение мускульного поля относительно дна створки не меняется на всех шлифовках от самого кончика макушки до смычного края.

Макушечное заполнение разделено на три камеры, но не имеет концентрической структуры; со стороны дельтирия полость ограничена полукругом, тесно связанным с зубными пластинами и включающим их, а со стороны дна створки — мускульным полем.

Изложенное выше указывает на то, что образование апикального аппарата рода *Permospirifer* шло иным путем, чем у *Licharewia*. Различие в расположении раковинного вещества указывает на иной способ и порядок его отложения.

На некоторых шлифовках, где недостаточно четко проступают волокна концов зубных пластин, обращенных к дельтирию, наблюдается образование, очень напоминающее дельтириальную пластину. Но так как на большинстве экземпляров видно, что оно образовано за счет слияния концов зубных пластин, то мы также называем его ложной дельтириальной пластиной и считаем гомологичной таковой у рода *Licharewia*.

Постоянной срединной септы в брюшной створке у рода *Permospirifer* нет; иногда наблюдается очень невысокий срединный валик, в других экземплярах сменяющийся углублением. Мускульные отпечатки дидукторов не обнаруживают значительного отличия от таковых рода *Licharewia* (рис. 3). Они только несколько более округлые и менее вытянутые, отчего радиальная ребристость распределена равномерно по всей поверхности отпечатка.

Геологическое распространение. Род *Permospirifer* известен лишь из пермских отложений севера СССР; наиболее обилен он в Архангельской обл., редок на Тимане и р. Колыме, и единичен в районе Вятского вала.

Таким образом, род *Permospirifer* был распространен в условиях наиболее нормального морского режима, в местах наибольшей близости к открытому морю. Там, где нарушалась нормальная морская соленость, представители этого рода существовать не могли: на это указывает нахождение лишь единичных угнетенных экземпляров в районе Вятского вала.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
10 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Безносова, Автореферат диссертации, Палеонтол. инст. АН СССР, М., 1956. ² М. В. Куликов, Бюлл. МОИП, отд. геол., **15**, в. 2 (1937). ³ М. В. Куликов, Тр. ВСЕГЕИ, в. 1 (1950). ⁴ Б. К. Лихарев, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1—2 (1942). ⁵ Б. В. Милорадович, Проблемы палеонтологии, 2—3, 1937. ⁶ М. Е. Мирчинк, Бюлл. МОИП, отд. геол., **13**, в. 3 (1935). ⁷ А. В. Нечаев, Тр. Геол. ком., нов. сер., в. 61 (1911). ⁸ О. Л. Эйно, Тр. Арктич. инст., Главн. упр. сев. мор. пути, **135** (1939). ⁹ J. Hall, J. M. Clarke, Nat. Hist., N. Y., Paleontology, **8** (1894).

М. А. ЛЕТИЧЕВСКИЙ

К ВОПРОСУ ОБ ОЗИМЫХ И ЯРОВЫХ РАСАХ У БЕЛОРЫБИЦЫ STENODUS LEUCICHTHYS (GÜLDENSTÄDT)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 25 IV 1958)

Л. С. Берг (¹⁻³) опубликовал ряд работ о существовании сезонных рас у разнообразных проходных рыб, названных им (по аналогии с хлебными злаками) озимыми и яровыми. К таким рыбам он причисляет и белорыбицу (⁴). Яровые формы белорыбицы, по Бергу, входят в реки ранней весной и нерестуют в том же году, а озимые поднимаются из моря осенью и размножаются в следующем году.

Однако до сих пор никто прямыми наблюдениями не доказал, насколько представления Л. С. Берга в отношении белорыбицы соответствуют действительности.

В настоящем сообщении мы приводим такие данные.

В 1955—1956 гг., в связи с перекрытием Волги Куйбышевской плотинной и прекращением доступа белорыбицы к естественным нерестилищам, расположенным в верховьях р. Уфы, явилась настоятельная необходимость в разработке метода получения зрелых производителей в искусственных условиях. Для этого проводились экспериментальные исследования по длительному выдерживанию белорыбицы в неволе до созревания половых продуктов в различных экологических условиях и в разных климатических зонах. Предполагалось, что холодная родниковая вода и каменисто-галечное дно в водоемах, где содержались производители, создадут благоприятные условия для развития икринок и семенников, аналогичные тем, которые существуют на местах естественного нереста белорыбицы. Эти успешно проведенные исследования завершились получением зрелой рыбопродуктивной икры и выращиванием из вылупившихся личинок жизнестойких мальков (⁵). В экспериментах использовались производители осеннего и весеннего хода, что позволило изучить биологию размножения каждой формы в отдельности.

Анализ 60 рыб показал, что они не отличаются друг от друга по размеру и весу, а также по прочим показателям, характеризующим количество и зрелость икры и молок (табл. 1).

Таблица 1

Зрелость белорыбицы

	Время отлова рыб		Самки								Самцы		
			число рыб	вес рыбы, кг	вес яичников, г	диаметр икринок, мм		число икринок в 1 г	коэффициент зрелости, %	стадия зрелости	число рыб	вес семенников, г	стадия зрелости
	год	месяц				крупные	мелкие						
Рыбы весеннего хода	1955	III	14	10,4	90,0	0,72	0,28	2730	0,86	III	15	10,6	II
Рыбы осеннего хода	1955	XI	15	10,8	98,0	0,73	0,29	2980	0,88	III	16	10,0	II

У сравниваемых ходовых самок белорыбицы, пойманных в дельте Волги в ноябре (по Бергу — озимые) и в марте (по Бергу — яровые), нет никаких различий ни в плодовитости, ни в зрелости и диаметре овоцитов. Аналогичное явление наблюдается и у самцов этих двух форм рыб; у них вес семенников и стадия зрелости совершенно одинаковы. Более того, производители весеннего и осеннего хода, содержащиеся в Ардонских садках в одинаковых экологических условиях в течение 9—12 мес., достигли половой зрелости почти в одно и то же время (14—20 XI). В обоих случаях икра и сперма были вполне доброкачественные. Созревшие икринки, свободно вытекавшие из генитального отверстия, увеличились в диаметре до 2,62—2,63 мм. Гистологические исследования яичников и семенников этих двух форм рыб, выполненные в одни и те же календарные сроки, также показывают, что между ними нет существенных различий.

Можно было предполагать, что белорыбца осеннего хода, обитающая в речных условиях до созревания половых желез более продолжительное время, чем рыба весеннего хода, должна содержать больший запас жира и других элементов, используемого ею в качестве энергетического материала. Однако химический анализ мяса и внутренностей этих рыб показывает, что и в данном случае не обнаруживается между ними резких отличий (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав белорыбицы (в % к сырому веществу)

	Год отлова	Пол	Объект исследования	Влага	Жир	Белок	Зола
Рыбы весеннего хода	1955	Самки	Мясо	62,8	16,3	19,8	1,1
			Внутренности	45,35	45,4	8,5	0,75
		Самцы	Мясо	62,1	17,7	19,1	1,1
			Внутренности	39,9	49,5	9,8	0,8
Рыбы осеннего хода	1955	Самки	Мясо	62,34	19,8	16,9	0,96
			Внутренности	39,54	49,9	10,1	0,46
		Самцы	Мясо	66,76	14,9	17,3	1,04
			Внутренности	46,35	42,8	10,1	0,75

У самок осеннего хода содержание жира на 3,5—4,5% больше, а у самцов на 2,8—6,7% меньше, чем у рыб весеннего хода. Аналогичное явление отмечается и в содержании белка. Подобные незначительные колебания в химическом составе тела белорыбицы часто встречаются, но они не являются отличительной особенностью анализируемых рыб.

Нет никаких биологических оснований считать белорыбицу осеннего хода озимой формой, а весеннего хода — яровой по той причине, что первая, как указывает Л. С. Берг, мечет икру в следующем году, а вторая — в том же году.

Таблица 3

Динамика уловов белорыбицы в дельте Волги (за 1932—1940 гг.) (в процентах)

Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Всего
0,1	1,2	5,5	23,5	20,1	14,2	20,0	11,2	3,4	0,8	100

Как видно из табл. 3, ход белорыбицы очень растянут — он длится 10 мес. Те особи, которые зашли в реки до конца года (декабря) и будут, следовательно, нерестовать в следующем календарном году, могут быть, по Бергу, отнесены к озимым формам. Возникает вопрос, к какой же форме можно отнести рыб, вошедших в реки с 1 января и в последующее зимнее

время? Ведь эти рыбы будут нерестовать в том же календарном году и являются поэтому яровыми. Можно ли в этом случае ставить знак равенства между рыбами, зашедшими в январе и в марте. На основании наших материалов можно сказать, что между белорыбицей осеннего и весеннего хода нет совершенно никакой разницы ни в развитии гонад, ни в упитанности и жирности, ни в отношении других показателей. Нерестовая миграция белорыбицы начинается, как правило, с момента, когда самки достигают III, а самцы — II—III стадии зрелости половых желез. Этот основной фактор, в сочетании с накоплением достаточного запаса жира, используется рыбой в качестве энергетического материала, побуждает белорыбицу к переходу из морской среды в речные условия. А. В. Подлесный⁽⁶⁾ отмечает, что наступление III стадии в развитии гонад и является тем порогом, когда в действие приводится механизм миграционного инстинкта у белорыбицы. Первыми начинают свой миграционный путь к нерестилищам особи, достигшие указанных стадий зрелости и жирности раньше, чем другие. Это закономерно, поскольку условия обитания и нагула белорыбицы в Каспийском море очень разнообразны и не все рыбы могут достигнуть указанных стадий зрелости в короткий срок. Поэтому и растянутость хода очень большая.

Таким образом, предположения Л. С. Берга о существовании у белорыбицы двух сезонных рас экспериментальными исследованиями не подтверждаются. Белорыбица представляет собой биологически однородное стадо, ход которого на нерест очень продолжителен.

Каспийский научно-исследовательский
институт морского рыбного хозяйства
и океанографии

Поступило
19 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. С. Берг, Изв. АН СССР, ОМЕН, № 5, 711 (1934). ² Л. С. Берг, Природа, № 4 (1934). ³ Л. С. Берг, Очерки по общим вопросам ихтиологии, Изд. АН СССР, 1953. ⁴ Л. С. Берг, Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран, Изд. АН СССР, ч. 1 (1948). ⁵ М. А. Л е т и ч е в с к и й, Рыбн. хоз., № 12 (1956). ⁶ А. В. П о д л е с н ы й, Тр. ВНИОРХ, 7 (1947).

В. Н. ФУРСОВ

ДОЖДЕВЫЕ ЧЕРВИ НА ТРАВЯНЫХ И ХЛОПКОВЫХ ПОЛЯХ ЮЖНОЙ ТУРКМЕНИИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 25 IV 1958)

Одним из биологических факторов, влияющих на плодородие окультуренных почв давнего орошения долины Мургаба и на процессы почвенной динамики, является деятельность дождевых червей, роль которых была отмечена еще Ч. Р. Дарвиным⁽¹⁾. Дождевые черви на поливных землях производят огромную работу: они ежегодно перерабатывают не менее 1—2% массы почвы обитаемых горизонтов, значительно увеличивая прочность структуры; общий вес экскрементов достигает 100,0—122,6 т/га^(2,3); за полгода перемещение растительных остатков в глубь почвы составляет около 100 т/га⁽⁴⁾; общая скважность ходов червей достигает 1% от объема⁽³⁾ кроме улучшения структуры и физических свойств почвы (водопроницаемости, аэрации, порозности, влагоемкости, объемного веса и пр.), изменяется и химический состав — увеличивается содержание поглощенного кальция^(5,6). В связи с изложенным становится понятным, что степень плотности населения дождевыми червями различных почв является в определенной мере показателем их плодородия^(1, 2, 7) и окультуренности⁽³⁾ и служит их классификационным признаком, — поэтому определение общего количества дождевых червей на различных почвах и на различных агротехнических фонах необходимо для полной характеристики почв.

В нашей работе использовались хозяйственные поля и агротехнические фоны многолетнего опыта с севооборотами Иолотанской опытной станции СоюзНИХИ⁽⁸⁾, что позволило провести сравнение всех вариантов одновременно.

Исследуемые почвы — поливные такыровидные светлые сероземы^(9,10); по данным других исследователей^(11, 12) — луговотакыровые), — занимающие свыше 40% орошаемой площади оазиса, в результате длительного орошения и деятельности человека окультурены и специфичны по профилю с резко отграниченным пахотным горизонтом, который содержит в среднем гумуса 0,9% и азота около 0,07%. По механическому составу почвы среднесуглинистые, преимущественно развиты на слоистых тяжелых иллювиальных отложениях, сложенных, как правило, тонкими глинистыми фракциями сизоватого оттенка с плохой водно-воздушной проницаемостью, иногда со следами закисных соединений. Дождевые черви в этих горизонтах не распространены. В наших определениях ни по одному из приведенных агротехнических фонов во все годы (1954, 1955 и 1956 гг.) дождевые черви ниже 40 см не встречались. Распространение их сосредоточено в пахотном слое. Плотное заселение поверхностных слоев отмечалось и другими исследователями^(13, 14, 4, 2) и др.).

Методика. Учеты проводились в конце зимы в безморозное время при среднем увлажнении почвы 8—20% от веса почвы, или при 32—80% от полевой влагоемкости. Плотность населения дождевых червей опреде-

лялась наиболее простым, хотя и трудоемким способом непосредственно-го учета живых червей из объема почвы одного повторения 125 дм³. Этот способ ручного отбора из проб является наиболее целесообразным при учетах количества дождевых червей (^{14-16,18}).

В месте взятия пробы укладывалась металлическая полуметровая квадратная рамка; площадка в 0,25 м² (0,5 м × 0,5 м) окапывалась со всех сторон до глубины 0,5 м в виде куба. Затем по 10-сантиметровым горизонтам выбиралась на брезент почва, которая тщательно перебиралась руками, крупные комья разбивались, разрывалась дернина и мочки злаков и выбирались все экземпляры червей. Все отобранные черви складывались в боксы с небольшим количеством земли, этикетировались. В лаборатории черви предварительно отмывались в кюветах с водой, выбирались на фильтровальную бумагу, взвешивались, и просчитывались все экземпляры, из которых перерезанные складывались и считались целыми. Затем проводился пересчет на гектар. По каждому фону бралось в 1954 г. три повторения, в 1955 г. пять повторений, в 1956 г. четыре повторения.

Результаты. Рассмотрение табл. 1 и 2 показывает, что поливная культура трав (люцерны) способствует быстрому размножению и наиболее плотному заселению пахотного слоя дождевыми червями. Плотность дождевых червей возрастает с возрастом люцерников при сравнительно постоянных условиях температуры и влажности почвы, которые обеспечивают травяные поля.

Наибольшее количество дождевых червей наблюдается в верхнем, хорошо проветриваемом и прогреваемом горизонте 0—10 см, наиболее богатым органическим веществом. Сопоставление величины пожнивных остатков, корневой массы культур, гумуса и количества дождевых червей выявляет прямую зависимость между ними. Верхние горизонты почв, наиболее богатые гумусом, массой корней, с высокой биогенностью, бурным течением всех процессов с резко выраженной динамичностью синтеза и расходования органических веществ имеют наибольшее количество дождевых червей; нижняя граница окультуренного слоя является нижней границей распространения и деятельности дождевых червей в южных поливных почвах.

При возделывании пропашной культуры тонковолокнистого хлопчатника в южной Туркмении наблюдается наличие значительного количества дождевых червей в севообороте, достигающего самой большой величины по пласту распаханых трав. Затем происходит постепенное снижение их количества до сравнительно постоянной величины по старопахотным полям с удалением от года распахивания трав (параллельно отмечается ухудшение структуры почвы). Аналогичное явление замечено С. И. Пономаревой (⁵). В период биологического превращения и расходования огромных количеств белковых веществ в корнях, накопленных люцерной, в период высокого биологического импульса почв и наиболее эффективного последствия травяного клина на урожай хлопчатника в севообороте наблюдается и самое высокое содержание массы дождевых червей в девятипольном (3 : 6) и шестипольном (2 : 4) хлопково-люцерновых севооборотах.

Наличие большого количества дождевых червей по пласту распаханых трав — лучшего предшественника для хлопчатника — является одной из причин, обуславливающей высокое плодородие и высокую эффективность

Таблица 1

Распределение дождевых червей в почве (из расчета на 1 га)

Агрофон — травосмесь двух лет стояния, травостой хороший, почвы по механическому составу средне-суглинистые, ближе к легким, плодородие высокое

Горизонт, см	Общий вес, кг	Численность, тыс.	Средний вес 1 червя в естественном состоянии, мг
0—10	415,9	3027,0	236
10—20	229,6	680,0	338
20—30	20,3	120,0	169
30—40	2,3	26,7	86
0—40	668,1	3853,7	251

Таблица 2

Общее количество и распределение дождевых червей по различным вариантам травяных и хлопковых полей на площади 1 га
 Севообороты, агрофоны — травяные и хлопковые поля разных лет, почвы по механическому составу среднесуглинистые, ближе к тяжелым; плодородие среднее

Агрофон	Горизонт, см	Общий вес, кг		Численность, тыс.		Средний вес 1 червя в естественном состоянии, мг	
		по гори- зонтам	всего	по гори- зонтам	всего	по гори- зонтам	среднее

По травяным полям различных лет стояния (среднее за 1954, 1955 и 1956 гг.)

Травы 1 года	0—10	155,7	296,8	332,5	670,0	468,3	443,0
	10—20	97,1		212,0		458,0	
	20—30	44,0		125,5		350,6	
	0—30						
Травы 2 года	0—10	429,9	648,8	292,0	1854,0	332,7	349,9
	10—20	194,3		448,0		433,7	
	20—30	24,4		114,0		214,0	
	0—30						
Травы 3 года	0—10	677,2	902,4	1711,0	2270,0	395,8	407,1
	10—20	206,2		460,0		448,3	
	20—30	18,9		99,0		191,0	
	0—30						
Травы 4 года	0—10	944,5	1083,4	1895,0	2240,0	498,4	483,7
	10—20	123,5		280,0		441,1	
	20—30	15,4		65,0		237,0	
	0—30						
Травы 5 года	0—10	1144,3	1203,6	2532,0	2772,0	451,9	434,2
	10—20	45,3		147,0		308,2	
	20—30	14,0		93,0		150,6	
	0—30						

По хлопковым полям в севообороте (схемы 3:6 и 2:4, 1956 г.)

Хлопчатник 1 года	0—10	461,6	548,4	710,0	975,0	650,1	562,5
	10—20	66,0		140,0		471,5	
	20—30	20,7		125,0		165,6	
	0—30						
Хлопчатник 2 года	0—10	228,6	273,1	505,0	670,0	452,7	407,6
	10—20	40,5		135,0		300,0	
	20—30	4,0		30,0		133,4	
	0—30						
Хлопчатник 4 года	0—10	161,7	235,5	380,0	690,0	425,5	341,3
	10—20	34,5		126,5		272,7	
	20—30	39,2		183,5		213,6	
	0—30						
Хлопчатник 6 года	0—10	72,7	129,8	220,0	534,0	330,5	243,1
	10—20	21,1		70,0		301,5	
	20—30	36,0		150,0		240,0	
	0—30						

По хлопковым полям бессменной культуры с 1939 г. (1956 г.)

Минеральное и органическое удобрение ежегодно	0—10	82,7	141,6	240,0	577,0	344,6	245,4
	10—20	24,0		187		128,3	
	20—30	34,9		150		232,7	
	0—30						
Минеральное удобрение ежегодно	0—10	50,3	83,0	160	270,0	314,4	307,5
	10—20	32,7		110		297,2	
	20—30	—		—		—	
	0—30						

последствия травяного пласта на величины урожая тонковолокнистого хлопчатника, доказанной многими годами изучения вопросов хлопковых севооборотов в Южной Туркмении (^{8,17}).

Иолотанская селекционная станция
Туркменского научно-исследовательского
института земледелия

Поступило
28 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ч. Р. Д а р в и н, Соч., 2, М.—Л., 1936. ² А. Л. Б р о д с к и й, Исследования по фауне почв, Ташкент, 1937. ³ Н. А. Д и м о, Почвоведение, № 4, 522 (1938). ⁴ И. К. Т а р н а н и, Тр. 3 Всеросс. съезда зоологов, анатомов и гистологов, Л., 1928. ⁵ С. И. П о н о м а р е в а, Экспериментальные работы в области физики, химии и биологии почв, М., 1953. ⁶ Э. В. Р а с с е л, Почвенные условия и рост растений, М., 1955. ⁷ Д. Г. В и л е н с к и й, Почвоведение, М., 1954. ⁸ В. Н. Ф у р с о в, Тр. 8 объединенной сессии АН ТуркмССР по вопросам строительства Кара-Кумского канала и дальнейшего развития хлопководства в Туркменистане, Ашхабад, 1956. ⁹ А. Н. Р о з а н о в, Сероземы Средней Азии, М., 1951. ¹⁰ А. Н. Р о з а н о в, Почвоведение, № 7, 80 (1954). ¹¹ С. Ф. Л а з а р е в, Почвы дельты Мургаба и вопросы агротехники хлопчатника, Ташкент, 1957. ¹² С. П. С у ч к о в, Почвы дельты Мургаба и вопросы агротехники хлопчатника, Ташкент, 1957. ¹³ К. D. В a w e d j a, Anim. Ecol., 6, 366 (1937). ¹⁴ М. С. Г и л я р о в, Почвоведение, № 4, 73 (1941). ¹⁵ Е. И. Ш и л о в а, Л. В. Ж у р и к, Почвоведение, № 10, 607 (1949). ¹⁶ Н. И. М а л е в и ч, Собираение и изучение дождевых червей — почвообразователей. М.—Л., 1950. ¹⁷ В. Н. Ф у р с о в, Почвы дельты Мургаба и вопросы агротехники хлопчатника, Ташкент, 1957. ¹⁸ Р. А. А л и м д ж а н о в, Тр. сектора зоологии, Ташкент, 1946.

Н. В. ДЫЛИС

О ПРОИСХОЖДЕНИИ БРАХИБЛАСТ У *LARIX*

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 21 V 1958)

Брахибласты, или укороченные побеги, составляют общеродовую черту лиственницы. Они закономерно появляются у растений всех видов этого рода на побегах второго года жизни и затем функционируют ряд лет, развивая пучковую хвою. Год от года они немного увеличиваются в длину, но, сохраняя первичное строение, мало изменяются в толщину. В силу этого

первоначальная полушаровидная форма, которую брахибласты имеют первые годы жизни, изменяется на продолговатую, более или менее цилиндрическую, свойственную брахибластам более старых участков ветвей.

При изучении природного разнообразия восточно-сибирских и дальневосточных лиственниц нам удалось выявить некоторые новые закономерности в строении и долголетию брахибласт. Наблюдения показали, что по характеру брахибласт у лиственниц можно выделить два типа ветвей: один — с округлыми и короткопродолговатыми брахибластами, небольшой величины и небольшого возраста, ниже называемый тип А, второй — с длинными брахибластами, цилиндрической и длиннотрубчатой формы, большого возраста — тип Б.

Тип А отвечает ветвям сильного роста, с ежегодным нарастанием достаточно длинных молодых побегов (ауксисласт); тип Б, наоборот, — ветвям слабого роста, часто совершенно не имеющим прироста в течение ряда лет. У деревьев, растущих на открытых местах, в условиях полного освеще-

щения, с хорошим приростом, все ветви относятся к типу А; у деревьев, растущих в сомкнутом лесу, встречаются или оба типа ветвей одновременно или только ветвиптипа Б. Последние свойственны деревьям V класса Крафта и старому очень угнетенному подросту, т. е. растениям с весьма слабым или совсем приостановившимся приростом ветвей в длину. Смешение типов на одном дереве — явление постоянное у деревьев I—III классов Крафта, причем ветви типа А располагаются у них в верхней части кроны, с интенсивным нарастанием приростов, а ветви типа Б — в нижней затененной части кроны, с резко ослабленным приростом новых побегов. В этой связи тип А можно было бы назвать световым, а тип Б теневым типом ветвей. Возраст брахибласт на ветвях типа Б часто достигает 25—30 лет, тогда как на ветвях типа А он редко превышает 10—12 лет. Возраст брахибласт легко опре-

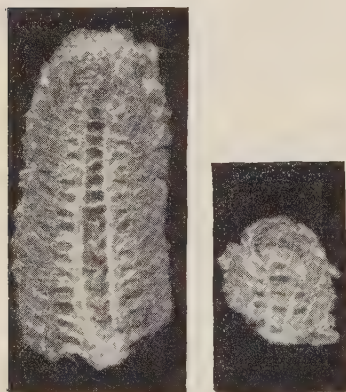


Рис. 1. Продольный разрез через брахибласты *Larix dahurica*: а — с экземпляра, собранного в низовьях р. Лены, б — с экземпляра, собранного на р. Амур. Хорошо видны «годовые слои» (а — 17, б — 5). Сильно увеличено

делить на продольном разрезе их по перегородкам стержневой оси и основаниям листовых рубцов (рис. 1). Кроме того, у ветвей типа А основная масса брахибласт (75%) приходится на возраст 2—5 лет, а у ветвей типа Б — на возраст 10—25 лет (85%). Резко отличается у ветвей этих типов также возрастное распределение брахибласт: у ветвей типа А оно имеет вид одновершинных, односкатных и быстро спадающих кривых, а у типа Б — растянутых, неправильно зубчатых, сильно уплощенных (рис. 2).

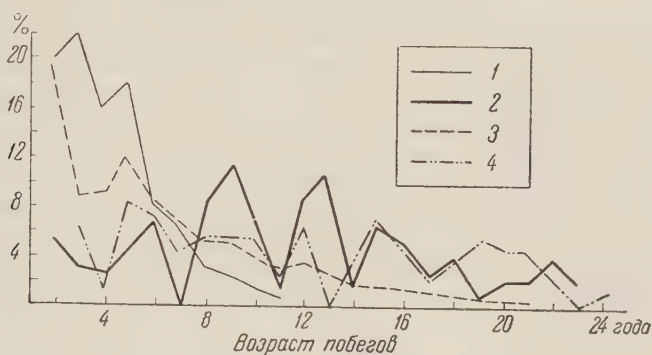


Рис. 2. Возрастное распределение брахибласт на ветвях даурской лиственницы, выросшей при разных условиях среды. 1 — дерево II—III классов Крафта, верхние ветви (отношение текущего прироста к общей длине побегов 1 : 4); 2 — то же дерево, нижние ветви (отношение текущего прироста к общей длине побегов 1 : 86); 3 — хороший подрост под пологом леса, все ветви (отношение текущего прироста к общей длине побегов 1 : 19); 4 — дерево V класса Крафта, верхние ветви (отношение текущего прироста к общей длине побегов 1 : 53)

Другой важной закономерностью в строении брахибласт является ясная зависимость формирования ветвей типов А и Б от климатических и почвенно-грунтовых условий. Ветви типа Б особенно хорошо выражены на растениях, произрастающих в крайне неблагоприятных условиях среды — на верхнем и полярном пределе леса, на сфагновых болотах, на каменистых сухих склонах, скалах, т. е. везде там, где нарастание молодых годовичных приростов чем-либо резко ослаблено. Долголетие брахибластов в этих условиях особенно значительно. На Колыме, например, на полярном пределе леса был собран экземпляр даурской лиственницы, укороченные побеги которого насчитывали возраст до 40 лет и который не имел брахибластов моложе 10 лет. Растение

росло в невероятно тяжелых условиях и так туго, что к 50 годам легко умещалось вместе с корнями на половине гербарного листа (рис. 3). Ветви типа А лучше всего выражены на растениях, хорошо освещенных и растущих в более мягком климате и на хорошей почве, т. е. там, где внешняя среда стимулирует интенсивное нарастание молодых побегов. И чем сильнее идет прирост, тем быстрее отмирают старые брахибласты тем выше процент брахибласт в возрасте от 2 до 5 лет (табл. 1).

Видимо, ростовые побеги (ауксибласты) при сильном развитии подавляют деятельность укороченных побегов, сокращают период их жизни,

Таблица 1

Зависимость возрастной структуры укороченных побегов у лиственницы от интенсивности текущего прироста ветвей в длину

Тип ветвей	Отношение текущего прироста к общей длине побегов и ветвей	Число брахибласт, %		
		моложе 5 лет	5—10-летние	старше 10-летних
А (слабый прирост)	1 : 4	76,4	22,8	0,8
А (средний прирост)	1 : 19	49,6	32,4	18,0
Б (ничтожный прирост)	1 : 53	16,6	28,8	54,6

и этим соотношение ауксибласт и брахибласт в кроне дерева весьма напоминает хорошо изученную корреляцию в росте осевых и боковых ветвей древесных пород (⁵, ⁶, ²) и др.).

Отмеченные зависимости между долголетием брахибласт, условиями местообитания и интенсивностью роста ауксибласт у *Larix* имеют, как нам кажется, существенный интерес для понимания причин и условий дифференциации брахибласт у анцестральной формы интересующего нас рода. Едва ли надо особо доказывать, что в ряду признаков ауксибласты — брахибласты эволюционно вторичными, более специализированными являются брахибласты. Для *Larix* это общее правило может быть подтверждено, во-первых, вторичностью брахибласт в онтогенезе, во-вторых, сопряженной с появлением укороченных побегов сменой первоначального очередного листорасположения более подвинутым пучковым. Это дает основание считать, что предковая форма *Larix* имела только ауксибласты и соответственно одиночно расположенную хвою, редкую и рыхлую крону. Такая структура, как известно, весьма типична для древесных растений тропических местностей с обилием тепла и влаги, стимулирующих систематическое и мощное нарастание новых осевых приростов, способных развивать такое количество листьев, которое своей ассимиляцией может покрывать все текущие потребности растений в пластических веществах. Предковая форма *Larix* тоже, видимо, обитала в условиях благоприятного для ростовых процессов сочетания тепла и влаги. Исходя из указанной выше современной зависимости долголетия брахибласт от условий среды, можно думать, что трансформация этой первичной структуры ассимиляционного аппарата в тип современных *Larix* с брахибластами и пучковой хвоей произошла под действием естественного отбора, как адаптация к тем изменениям климата, с которыми предковая форма *Larix* столкнулась в известное время или на месте, или при миграции, и которые исключали возможность систематического образования новых сильных приростов (мало тепла, мало влаги, короткий период вегетации). В этих условиях старая структура кроны уже не могла обеспечивать размещения потребного для ассимиляции количества хвои. Образование укороченных побегов с пучковым расположением хвои сильно увеличило поверхность скелетных ветвей, способную нести хвою, и этим резко увеличило густоту кроны и дало возможность растениям быстро развивать сильный ассимиляционный аппарат с минимальной затратой запасных питательных веществ. Выгода такой трансформации в структуре кроны особенно убедительно видна у растений, произрастающих в особо суровых условиях жизни: на гра-



Рис. 3. Даурская лиственница в возрасте около 45 лет с полярного предела леса в окрестности Нижне-Колымска. 3/4 нат. вел.

года такой трансформации в структуре кроны особенно убедительно видна у растений, произрастающих в особо суровых условиях жизни: на гра-

ницах леса в горах и на севере, на склонах, на сильно заболоченных местах. Нарастание новых ауксибласт в таких условиях или не осуществляется по многу лет подряд, или идет такими замедленными темпами (миллиметры за сезон), что разместиться на них может совсем ничтожное количество хвои, не способное своей работой покрыть расходы ассимилятов даже на дыхание.

Следует отметить, что зависимость между укороченными и ростковыми побегами и условиями местообитания, подобная обнаруженной у *Larix*, не является специфически «лиственничной». С некоторыми вариациями она имеет место у многих, если не у всех пород, характеризующихся делением кроны на ауксибласты и брахибласты. Для иллюстрации можно сослаться на род *Pinus*. Сопоставление долговечия хвои у разных видов этого рода показывает, что у сосен, растущих в особо благоприятных условиях субтропиков и тропиков, и имеющих сильные приросты, укороченные побеги и хвоя живут 1—2 года (*Pinus heterophylla*, *P. palustris*, *P. glabra*, *P. Merkusii*, *P. longifolia*, *P. khasia*, *P. yunnanensis* и др.)), а у сосен, населяющих северные области земного шара, пределы леса на севере и в горах, штормовые части морских побережий, сфагновые болота и имеющих тугой рост — от 4—5 до 12 лет (*Pinus contorta*, *P. aristata*, *P. Balfouriana*, *P. albicaulis*, *P. montana*). За некоторыми исключениями, в пределах одного вида сосны хвоя тоже более долговечна там, где среда менее благоприятна для роста. Например, по наблюдениям в Западной Европе, у *Pinus montana* на высоте 230 м над уровнем моря хвоя живет 4—5 лет, на высоте 1400 м 7 лет, а на 1750 м 8—11 лет (¹).

В литературе возникновение в кроне деревьев укороченных побегов расценивается как явление, обеспечивающее плодоношение и более полное использование занятого пространства (²⁻⁴). Однако, если исходить из сказанного выше, то, как нам кажется, дифференциацию у растений укороченных побегов правильнее рассматривать как адаптацию к поддержанию необходимого объема ассимиляционного аппарата в условиях ясно выраженного подавления ростовых процессов или недостатка тепла, света или других факторов. Плодоношение и полнота использования занятого кроной пространства не имели в дифференциации укороченных побегов ведущего значения и связанными с ними оказались лишь впоследствии.

Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
20 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Г. Каппер, Хвойные породы, 1954. ² И. Г. Серебряков, Бюлл. МОИП, отд. биол., 59, в. 1 (1954). ³ И. Г. Серебряков, Бюлл. МОИП, отд. биол., 60, в. 3 (1955). ⁴ П. Т. Шитт, Биологические основы агротехники плодоводства, 1952. ⁵ K. Göbel, Einleitung in die experimentelle Morphologie der Pflanzen, 1908. ⁶ W. A. Zimmermann, Zs. Bot., 30, Н. 5—6 (1936).

Ю. В. РАКИТИН и И. Л. ШИДЛОВСКАЯ

О ДЕТОКСИКАЦИИ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РАСТЕНИИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 31 V 1958)

Имеющиеся экспериментальные данные позволили сделать вывод, что, попав в растение, токсические вещества претерпевают существенные превращения, сопровождающиеся изменением степени их токсичности (^{1,4}). В зависимости от химической природы токсических веществ продукты их превращений могут оказаться менее или более токсичными, чем сами исходные вещества (^{1,2}). Если доза исходного токсического вещества не была слишком большой, то превращение его в соединения с повышенной токсичностью представляет собой лишь временное явление, так как, претерпевая дальнейшие изменения, эти соединения — подобно веществам, дающим в растении только менее токсичные продукты, — подвергаются детоксикации (^{2,5}). Иначе говоря, происходит превращение токсических веществ в какие-то менее токсичные соединения. Процесс детоксикации рассматривается нами как результат активного сопротивления организма вредному действию токсических веществ; иными словами, детоксикация — это следствие защитных реакций живой системы (¹⁻⁴).

Детоксикация в растениях ядовитых веществ была прослежена в нашей лаборатории на примере многих токсичных соединений (этиловый спирт, этиленхлоргидрин, роданистый аммоний, тиомочевина, α -нафтилукусная кислота (АНУ), 2,4-дихлорфеноксиукусная кислота (2,4-Д), 2,4,5-трихлорфеноксиукусная кислота, (2,4,5-Т), карбаматы, гидразид малеиновой кислоты и др.), используемых в качестве средств стимуляции и торможения физиологических процессов. О детоксикации веществ свидетельствовало в данных опытах то обстоятельство, что после вызываемой испытываемыми веществами задержки ростовых процессов постепенно происходило восстановление последних (^{2,5}).

Одним из существенных путей обезвреживания или уменьшения токсичности ядовитых веществ является соединение последних с теми или иными продуктами жизнедеятельности организма (^{1,2}). Свою работу по раскрытию механизма действия токсических веществ, характеризующихся высокой физиологической активностью, мы (^{1,2}) наметили развить в следующих направлениях: 1) синтез препаратов, представляющих собой соединения токсических веществ (2,4-Д; 2,4,5-Т; АНУ; карбаматы, гидразид малеиновой кислоты и др.) с различными продуктами жизнедеятельности растений (сахара, аминокислоты, витамины и др.); 2) сопоставление токсичности этих препаратов с токсичностью исходных синтетических веществ; 3) изучение динамики превращения и путей детоксикации тех и других веществ в растении.

К указанному типу соединений относятся синтезированные в нашей лаборатории Н. Н. Мельниковым и Н. С. Бокаревым серии 2,4,5-трихлорфеноксиацетиламиноокислот и α -нафтилацетиламиноокислот (^{6,7}). Наши исследования показали, что среди синтезированных 2,4,5-трихлорфеноксиацетиламиноокислот имеются соединения и менее и более токсичные, чем 2,4,5-трихлорфеноксиукусная кислота. Что касается указанных α -нафтилацетиламиноокислот, то все они, по нашим данным, оказались менее токсичными, чем АНУ. Упомянем также сравнительные данные по физиологиче-

ской активности α -(2,4-дихлорфенокси)-пропионовой кислоты (2,4-ДП) и 18 различных α -(2,4-дихлорфенокси)-пропиониламиноокислот (10). Как следует из этих данных, для проростков ячменя все 18 производных 2,4-ДП оказались менее токсичными, чем 2,4-ДП; для проростков бобов и огурцов указанные производные были в подавляющем числе менее токсичны и лишь в небольшом числе — более токсичны, чем 2,4-ДП.

Приведенные данные позволяют сделать также вывод, что если указанные синтетические вещества (2,4,5-Т, АНУ, 2,4-ДП) соединяются в растении с аминокислотами, то многие из вновь образовавшихся веществ будут по токсичности уступать взятым синтетическим веществам или превосходить их.

Имея в своем распоряжении ряд 2,4,5-трихлорфеноксиацетиламиноокислот и α -нафтилацетиламиноокислот, в том числе и такие соединения, которые превосходят по своей активности исходные синтетические вещества, например N-2,4,5-трихлорфеноксиацетил-*dl*-циститин и 2,4,5-трихлорфеноксиацетил-*d*-глутаминовая кислота, мы решили выяснить характер изменения токсичности этих веществ при введении их в набухающие семена пшеницы «Московка» и редиса «Розово-красный» в сравнении препаратами 2,4,5-Т и АНУ. Препарат 2,4,5-Т и его производные, взятые в виде диэтаноламиновых солей, употреблялись в виде 0,01% растворов в расчете на 2,4 5-Т, а препарат АНУ и его производные, взятые в виде калиевых солей, применялись в виде 1% растворов в расчете на АНУ. Семена редиса и пшеницы замачивали в растворах испытуемых веществ в течение суток и проращивали в чашках Петри на влажной фильтровальной бумаге при температуре 26°. В каждую чашку помещали 50 семян редиса или 30 семян пшеницы. Повторность двухкратная. Изменение ростовых процессов во времени представлено в табл. 1 и 2.

Приведенные в табл. 1 и 2 данные интересны, прежде всего, тем, что они подтверждают ранее сделанные нами (⁹) наблюдения, что 2,4,5-трихлорфеноксиацетиламиноокислоты и α -нафтилацетиламиноокислоты в большинстве случаев существенно отличаются по своей токсичности от препаратов 2,4,5-Т и АНУ, что растения пшеницы оказались значительно более устойчивыми к действию испытанных рядов соединений, чем растения редиса, и, наконец, что 2,4,5-Т и 2,4,5-трихлорфеноксиацетиламиноокислоты оказались по отношению к двудольным и однодольным растениям более токсичными, чем АНУ и α -нафтилацетиламиноокислоты. Как показывают полученные данные, все взятые препараты вызывали у проростков редиса (по сравнению с контрольным вариантом — вода) сильную и необратимую задержку роста. Некоторые соединения оказались настолько токсичными, что они полностью подавляли рост корней и стеблей редиса. Во многих случаях, когда препараты оказывались менее токсичными, рост корней и стеблей редиса притормаживался, затем несколько усиливался и потом значительно ослаблялся. Такое изменение роста говорит о том, что препараты сначала подвергались в тканях интенсивной детоксикации, но затем сопротивление организма, по-видимому, ослаблялось. В корнях происходила довольно интенсивная детоксикация 2,4,5-Т и 2,4,5-трихлорфеноксиацетиламиноокислот. На это указывало непрерывное увеличение прироста длины корней.

Интересные изменения ростовых процессов были отмечены при воздействии препаратов на проростки пшеницы. Все соединения вызывали у проростков пшеницы (по сравнению с проростками контроля — вода) довольно значительное торможение роста, но затем их рост непрерывно усиливался, во многих случаях сравниваясь с ростом контрольных растений и даже опережая рост последних. Это свидетельствовало о том, что в проростках пшеницы происходила энергичная детоксикация всех исследовавшихся химических соединений. Таким образом, все испытанные соединения, вне зависимости от степени их токсичности (будучи применены в соответствующих дозах) претерпевают в растениях детоксикацию и благодаря этому утрачивают свою физиологическую активность.

Таблица 1

Изменение активности 2,4,5-Т и 2,4,5-трихлорфеноксиацетиламинокислот в растениях пшеницы и редиса — средний прирост частей растений за двое суток (в миллиметрах)

Препарат (концентрация 0,01% в расчете на 2,4,5-Т)	Пшеница						Редис					
	стебли			корни			стебли			корни		
	2 сут.	4 сут.	6 сут.	2 сут.	4 сут.	6 сут.	2 сут.	4 сут.	6 сут.	2 сут.	4 сут.	6 сут.
	2 сут.	4 сут.	6 сут.	2 сут.	4 сут.	6 сут.	2 сут.	4 сут.	6 сут.	2 сут.	4 сут.	6 сут.
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>dl</i> -гликокол	5,7	14,0	47,6	19,0	26,6	112,9	1,4	1,6	1,2	1,5	4,0	9,8
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>dl</i> - α -аланин	7,6	14,1	50,9	26,7	44,7	177,5	1,6	2,4	0,6	1,8	4,1	10,9
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>dl</i> - β -аланин	6,0	16,8	47,6	16,7	30,5	121,2	2,5	1,4	0,9	3,0	5,3	7,0
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>dl</i> -валин	5,0	13,5	48,0	17,7	35,2	132,0	1,7	2,9	0,2	1,9	4,4	8,7
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>dl</i> -серин	4,5	14,2	36,6	16,8	36,6	92,0	0,1	3,1	1,2	0,8	3,0	6,7
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>dl</i> -цистин	4,3	13,6	38,9	11,6	20,4	83,1	0,2	3,0	1,0	0,9	2,0	4,4
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>dl</i> -аспарагиновая кислота	7,8	16,2	57,4	28,0	37,1	171,2	0,5	2,3	1,8	0,8	2,7	9,0
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>l</i> -глутаминовая кислота	7,1	16,9	50,6	23,4	33,4	110,0	1,0	2,0	2,0	1,3	1,9	11,1
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>dl</i> -триптофан	8,1	19,7	57,4	20,4	33,9	127,9	1,9	1,8	0,9	2,1	4,2	11,0
2,4,5-трихлорфеноксиацетил- <i>d</i> -глутаминовая кислота	3,0	7,8	39,7	9,8	16,4	119,7	0,5	2,5	1,2	1,0	2,5	7,0
2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота	7,5	19,3	58,2	24,3	51,0	151,5	1,4	2,2	1,1	1,4	2,9	11,4
Вода	16,0	20,1	58,5	78,0	70,0	75,8	3,9	2,5	14,7	5,0	6,2	21,9

Таблица 2

Изменение активности АНУ и α -нафтил-ацетиламинокислот в растениях пшеницы и редиса — средний прирост частей растения за двое суток (в миллиметрах)

Препарат (концентрация 1% в расчете на АНУ)	Пшеница						Редис					
	стебли			корни			стебли			корни		
	4 сут.	6 сут.	8 сут.	4 сут.	6 сут.	8 сут.	4 сут.	6 сут.	8 сут.	4 сут.	6 сут.	8 сут.
	4 сут.	6 сут.	8 сут.	4 сут.	6 сут.	8 сут.	4 сут.	6 сут.	8 сут.	4 сут.	6 сут.	8 сут.
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -фенил-аланин	14	48	63	19	39	32	0	0	0	0	0	0
α -нафтилацетил- <i>d</i> -аланин	17	26	52	16	28	78	0	0	0,5	0	0	0,3
α -нафтилацетил- <i>l</i> -аспарагин	18	22	67	16	24	57	1,1	2,5	0	1,0	5,6	1,2
α -нафтилацетил- <i>l</i> -глутаминовая кислота	15	46	60	19	55	127	0,7	3,1	0,3	0,8	2,8	0,8
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -цистин	19	51	50	49	78	64	0,4	3,3	0	0,6	2,4	0,4
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -аспарагин	15	38	67	18	48	66	0,9	2,7	0,7	0,9	4,2	0,6
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -аспарагиновая кислота	18	39	71	29	42	110	0,6	5,5	0,9	0,7	6,4	0,2
α -нафтил- <i>dl</i> -норлейцин	14	38	72	15	32	50	0	0	0	0	0	0
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -глутаминовая кислота	18	43	61	16	45	57	0,6	2,9	0,8	0,7	2,8	1,1
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -треонин	20	63	67	88	127	159	0,3	4,7	1,0	0,6	8,9	3,7
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -валин	15	18	86	35	51	73	0	0	0	0	0	0
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -лейцин	17	41	73	26	39	41	0	0	0	0	0	0
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -цистин	18	50	55	43	58	41	0,9	2,9	2,7	0,8	8,0	0,8
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -гликокол	15	30	59	13	19	64	0	0	0,6	0	0	0,6
α -нафтилацетил- <i>dl</i> -серин	16	38	66	13	33	85	0,5	3,0	0,6	0,6	3,3	0,5
α -нафтил-уксусная кислота	6	14	24	2	7	8	0	2,9	2,0	0	1,0	1,0
Вода	19	41	52	90	104	305	2,0	14,4	8,0	3,5	29,9	5,1

Как следует из приведенных таблиц, действие изучавшихся препаратов характеризуется во многих случаях тем, что они вызывают (по сравнению с контролем — вода) значительное подавление роста, которое сменяется ускорением этого процесса. Такой характер действия препаратов отмечался на корешках пшеницы при обработке семян всеми препаратами ряда 2,4,5-Т и на стеблевой части того же растения при обработке семян большинством препаратов ряда АНУ. Судя по изменению интенсивности роста, снижение токсичности и ускорение роста для препаратов ряда 2,4,5-Т достигалось по истечении 4 суток, тогда как в случае применения препаратов ряда АНУ это наступало не раньше, чем по прошествии 6 суток.

В опытах с проростками пшеницы ясно выявилась интересная специфика физиологического действия сопоставлявшихся рядов химических соединений: препараты ряда АНУ сравнительно слабо влияли на стеблевую часть проростков и, вызвав временную задержку роста корней, затем сильно стимулировали рост последних.

Подвергшись действию препаратов ряда 2,4,5-Т, растения пшеницы претерпевают существенное ослабление роста, но вскоре их рост восстанавливается, и они обнаруживают стимуляцию роста корней. Совсем по-другому отвечают на действие тех же доз препаратов ряда 2,4,5-Т растения редиса. Будучи обработаны этими препаратами, растения редиса показывают сильное и стойкое угнетение ростовых процессов, особенно роста корней. Хотя стебли редиса и обнаруживают постепенное ослабление задержки роста, по интенсивности роста стеблей обработанные препаратами растения так и не достигают растений контроля. Следовательно, в растениях пшеницы детоксикация химических препаратов идет более интенсивно, чем в растениях редиса. Таким образом, различная устойчивость пшеницы и редиса к действию указанных препаратов, несомненно, связана с тем, что в тканях этих растений детоксикация препаратов идет с различной интенсивностью.

Проведенные исследования позволяют сделать ряд выводов.

Будучи введены в соответствующих (не гербицидных) дозах в проростки пшеницы и редиса, все испытанные соединения (2,4,5-Т и аминокислоты) подвергаются детоксикации и в связи с этим утрачивают свою физиологическую активность. По устойчивости к указанным соединениям и скорости их детоксикации проростки пшеницы значительно превосходят проростки редиса.

Все испытанные α -нафтилацетиламино кислоты менее токсичны, чем АНУ. Следовательно, если АНУ способна соединяться в растениях с аминокислотами, то это превращение можно рассматривать как один из способов понижения токсичности АНУ.

Сопоставлявшиеся 2,4,5-трихлорфеноксиацетиламино кислоты несколько превосходят по своей токсичности 2,4,5-Т или мало отличаются от последнего вещества. Если 2,4,5-Т может соединяться в растениях с аминокислотами, то возникновение при этом более токсичных, чем 2,4,5-Т, соединений лишь временное явление, так как, подвергаясь дальнейшим превращениям, 2,4,5-трихлорфеноксиацетиламино кислоты утрачивают свою токсичность.

Таким образом, наблюдаемое усиление ростовых процессов оказывается следствием временного подавления роста.

Поступило
29 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Ракитин, Сборн. Научная сессия по вопросам биологии и сельского хозяйства, Изд. АН СССР, 1953, стр. 268. ² Ю. В. Ракитин, Усп. совр. биол., 36, в. 3 (6), 289 (1953). ³ Решения совещания по теории и практике применения стимуляторов и гербицидов, М., 1954. ⁴ Вестн. АН СССР, № 9, 117 (1956). ⁵ Ю. В. Ракитин, Использование стимуляторов и гербицидов в растениеводстве, М., 1957. ⁶ К. С. Бокарев, Н. Н. Мельников, ЖОХ, 25, № 13, 2493 (1955). ⁷ К. С. Бокарев, Н. Н. Мельников, ЖОХ (в печати). ⁸ С. F. Krewson, T. F. Drake, I. W. Mitchell, W. N. Preston, Jr, Agr. Food Chem., 4, № 8, 690 (1956). ⁹ Ю. В. Ракитин, Н. Н. Мельников, И. Л. Шидловская, К. С. Бокарев Физиол. раст. (в печати).

И. Б. БИРМАН

О РАСПРОСТРАНЕНИИ И НЕРЕСТОВЫХ МИГРАЦИЯХ ГОРБУШИ
(*ONCORHYNCHUS GORBUSCHA WALB.*) В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ
ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 25 IV 1958)

Автор с 1955 г. изучает распространение и миграции лососей в северо-западной части Тихого океана. Настоящая статья является сообщением о некоторых результатах исследования горбуши; другие лососи рассматриваются лишь в порядке сравнения.

Представленный здесь материал собран главным образом в июне 1955 и 1957 гг. На рис. 1 в целях большей наглядности и экономии места данные обоих лет совмещены, тем более, что маршруты рейсов 1955 и 1957 гг. дополняют друг друга. Помимо распределения горбуши (по ее попаданиям в жаберные сети), показано также в ряде случаев направление движения рыб, которое нетрудно было установить, зная, с какой стороны сетей они объеивались и каково положение самих сетей относительно стран света.

Основываясь на этих данных, а также на результатах других наблюдений, которые за недостатком места здесь не приводятся, мы пришли к следующим выводам.

В период, предшествующий массовому появлению в прибрежных водах Курильской гряды и восточной Камчатки, горбуша распространена с запада на восток по всему обследованному району и в обе стороны от него и движется к берегу очень разреженно, широким фронтом, протяженность которого приблизительно соответствует общей протяженности названных районов суши (рис. 1). В силу этого нельзя согласиться с мнением⁽²⁾, будто существуют два совершенно обособленных района зимовки этого лосося: один — к югу от западной части Алеутской гряды и другой — к юго-востоку от о. Хоккайдо. В действительности существует единая, простирающаяся вдоль дрейфа Куроисио и Северо-Тихоокеанского течения, область зимовки камчатской горбуши, включающая в себя на окраинах оба названных района.

Фронт Куроисио, или полоса смещения субтропических и умереннохолодных вод на границе Куроисио, ограничивает эту область с юга — даже в начале июня еще можно встретить горбушу вблизи 40° с. ш.; поверхностная изотерма 5° является, очевидно, северной границей этой области, широтное положение которой может, конечно, меняться по годам в зависимости от флуктуаций Куроисио и режима других водных масс.

В восточной части этой области зимует горбуша восточной Камчатки и Олюторского района. С водами океана она мигрирует отсюда главным образом по направлению к м. Шипунскому, вблизи которого поворачивает на север и уходит вдоль берега в Берингово море. Миграция горбуши мимо Алеутской гряды к Командорским островам и далее по направлению к м. Кроноцкому, вопреки существующим предположениям^(1, 2), незначительна (рис. 1 и 2). Мы не наблюдали на этом направлении массовых подходов горбуши вплоть до конца июня, и можно утверждать, что их не было и в июле. Между тем, в ряду других нерестовых стад восточно-камчатской горбуши стадо 1955 г. может быть оценено как мощное.

Западную часть упомянутой области занимает соответственно горбуша, размножающаяся в реках западной Камчатки. Большинство ее зимует в

местах, лежащих к югу и юго-востоку от центральных и северных островов Курильской гряды, и отсюда она в июне — июле мигрирует прямым путем к Курильским проливам (рис. 1 и 2).

Какая-то часть западно-камчатской горбуши, как установлено мечением (⁵), приходит в реки из вод, лежащих поблизости от Хоккайдо. Часть эта, по всей вероятности, довольно значительна, поскольку даже в 1956 г.,

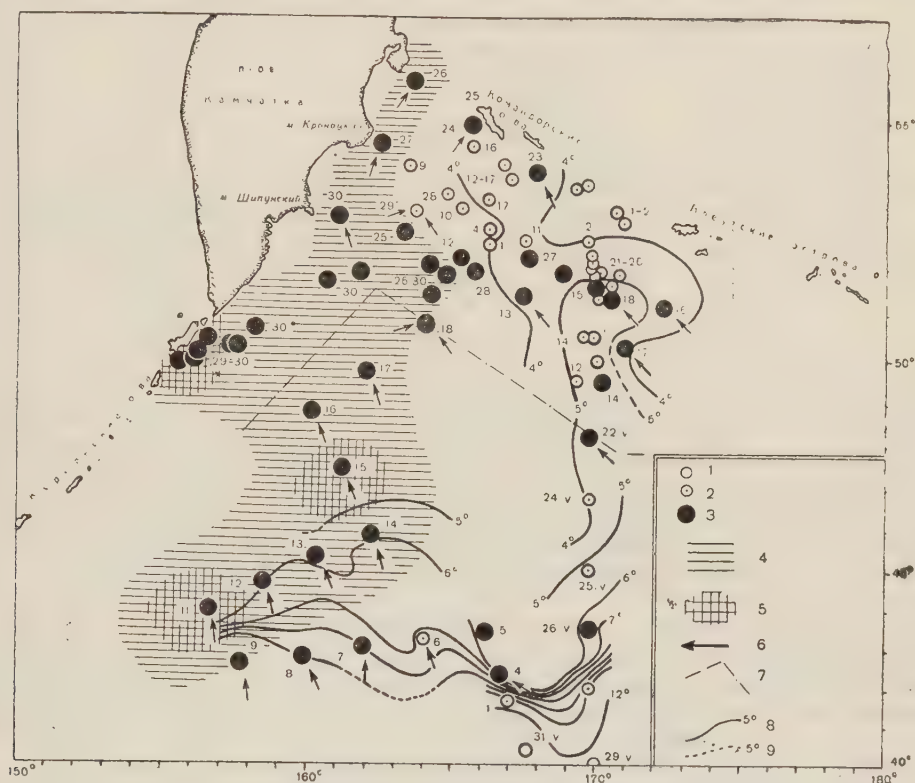


Рис. 1. Распределение и направление миграции горбуши в июне (на обследованной акватории Тихого океана. 1 — лососей в улове нет, 2 — горбуши в улове нет, 3 — горбуша есть, 4 — 1—2 горбуши на сетку 50 м длины, 5 — 4—5 горбуш на такую же сетку, 6 — направление движения рыб, 7 — граница маршрутов 1955 и 1957 гг., 8 — поверхностные температуры воды в мае — июне 1957 г., 9 — поверхностные температуры воды в 1-й половине июня 1955 г. Цифры возле кружков — даты июня

при общей небольшой численности западно-камчатской горбуши, массовый ход ее с юга вдоль Курильской гряды длился, по крайней мере, до конца августа.

Что же касается представления (¹, ²), будто на пути к северным Курильским проливам большинство западно-камчатской горбуши непременно минует западную часть Алеутской гряды, Командорские острова и восточное побережье Камчатки к югу от м. Кроноцкого, то оно не соответствует действительности. Миграция горбуши вдоль восточного берега Камчатки на юг заметна лишь на небольшом участке южнее Авачинского залива, где она и была установлена еще в 30-х годах японскими исследователями (³, ⁴).

Восточно-камчатское стадо горбуши, как известно, в несколько раз меньше западно-камчатского — в иные годы чуть ли не в 10 раз; отсюда разное значение в целом для всей камчатской горбуши восточной и западной части ее тихоокеанского ареала. В водах западной части Алеутской гряды горбуша появляется, как только поверхностная температура воды достигает 4—5°, но концентрации ее в этом районе от начала до конца хода очень малы. Во второй декаде июня доля ее в уловах, по нашим наблюде-

ниям, не превышала 7%, или 2—3 рыб на порядок сетей 500-метровой длины. Западнее 168° в. д. концентрации горбуши в это же время и примерно при тех же температурах воды куда более значительны (рис. 1). Здесь она превосходит числом кеты и красную, в особенности последнюю. В наших уловах между 155 и 165° в. д., на расстоянии 250—300 миль от Курильской



Рис. 2. Пути нерестовой миграции камчатской горбуши в северо-западной части Тихого океана. 1 — направления миграции, 2 — примерное положение исходного района (района зимовки), 3 — поверхностные изотермы в феврале (по морскому атласу)

гряды, доля горбуши колебалась между 60 и 96%, составляя от 20 до 40 рыб на 500-метровый порядок сетей. Словом, район Тихого океана, тяготеющий к Курильской гряде и Хоккайдо, имеет для камчатской горбуши несравненно большее значение как место выкорма и зимовки, нежели район, лежащий к югу от Алеутских островов.

Из этих данных можно сделать и еще один вывод: ареал кеты, горбуши и красной в северо-западной части Тихого океана, как и далее к востоку, один и тот же, но распределение в пределах этого ареала различно: для горбуши восточная часть его, несомненно, имеет относительно меньшее значение, чем для двух остальных лососей. Последнее согласуется со значением рек восточной Камчатки для воспроизводства интересующих нас рыб: в сравнении с реками западной Камчатки эти реки имеют гораздо большее значение для кеты и красной, нежели для горбуши.

В заключение необходимо отметить, что область, занимаемая горбушей в зимнее время, в меридиональном направлении, по-видимому, неширока, ибо с юга ее подпирает поток Курисио и Северо-Тихоокеанского течения с его слишком высокими для лососей температурами воды, а к северу от этого потока температура падает так быстро, что из вод, нагретых на поверхности до 11—12°, можно на расстоянии каких-нибудь 150—200 миль перейти в воды, нагретые только до 5—6°. Местами же, как видно из рис. 1, можно совершить этот переход гораздо быстрее. Естественно поэтому предположить, что при большой численности зимующей горбуши концентрации ее могут достигать в отдельных районах значительной плотности.

Поступило
3 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Богданов, Рыбн. хоз., 8 (1946). ² А. Г. Кагановский, Изв. ТИНРО, 31 (1949). ³ P. Saito, Бюлл. Японск. научн. рыбопром. общ., 6, № 6 (1933) (перевод с японского). ⁴ P. Saito, Там же, 8, № 4 (1939). ⁵ International North Pacific Fish. Commission, Bull. № 1 (1955). ⁶ Морской атлас, 2, 1953.

Ф. С. ЗАМБРИБОРЩ

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ КРОВЕНОСНОЙ СИСТЕМЫ УМБРЫ
(UMBRA KRAMERI WALBAUM) В СВЯЗИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПЛАВАТЕЛЬНОГО ПУЗЫРЯ КАК ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ОРГАНА
ДЫХАНИЯ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 25 IV 1958)

Известно (^{1,2}), что умбра, или евдошка (*Umbra krameri* Walbaum), зимой может жить без воды свыше двух суток. Об использовании умброй плавательного пузыря как дополнительного органа дыхания имеются сведения и в учебной литературе (^{4, 5}). У американской умбры (*Umbra limi* (Kirtland)) жаберное дыхание не покрывает потребности организма в кислороде, и если ей не дать возможности заглатывать воздух, т. е. если исключить дополнительное дыхание через плавательный пузырь, то она погибает через 27 час.; европейский вид при достаточном количестве кислорода в воде довольствуется одним жаберным дыханием (⁵).

Естественно возникает вопрос, в какой мере и при каких условиях европейская умбра прибегает к дополнительному дыханию и как осуществляется газообмен в плавательном пузыре. В доступной нам литературе этот вопрос не освещался. Между тем он представляет известный интерес.

Европейская умбра — эндемик нижнего Днестра и Дуная. Она живет в заросших, заболоченных, часто изолирующихся от реки заморных пойменных озерах. Ихтиофауна таких озер бедна; лишь вьюн и умбра в них обычны. Оба эти вида адаптировались к таким условиям: у вьюна возникло дополнительное дыхание посредством кишечника, у умбры — посредством плавательного пузыря. В случаях высыхания озер и вьюн, и умбра могут некоторое время переживать вне воды, среди влажной растительности, используя для дыхания атмосферный воздух.

В бедной кислородом воде оба вида непрерывно поднимаются к поверхности, заглатывают воздух, затем, опускаясь вниз, выпускают его: умбра через рот, а вьюн — через анальное отверстие.

Наблюдения над умброй, проведенные в лаборатории кафедры зоологии позвоночных Одесского государственного университета, показали:

1. В насыщенной кислородом воде умбра не заглатывает воздух, а дышит только жабрами.

2. При снижении количества кислорода рыбы все чаще поднимаются к поверхности, заглатывают воздух, затем опускаются вниз и, спустя некоторое время, выпускают его через рот. Количество жаберных дыханий уменьшается (жаберные крышки некоторое время остаются без движения).

3. В прокипяченной воде жаберное дыхание почти прекращается; количество заглатываний воздуха резко возрастает. В такой воде умбра жила свыше 10 дней.

4. В вакууме (не абсолютном) умбра легко освобождает плавательный пузырь от излишков газа и непрерывно делает глотательные движения, нормально плавая у самой поверхности. При быстрой смене давления на обратное, рыба в первый момент опускается на дно, затем рывком подни-

мается к поверхности и наполняет плавательный пузырь воздухом (заглатыванием).

5. Извлеченная из воды и накрытая (в банке) смоченной в воде марлей умбра жила около двух суток (40 час).

Такая живучесть умбры в необычных условиях объясняется частичной заменой жаберного дыхания пузырьным. Плавательный пузырь ее связан с глоткой коротким и довольно широким (зияющим) пузырьным протоком (ductus pneumaticus) (рис. 1). Стенки пузыря обильно снабжены кровью.

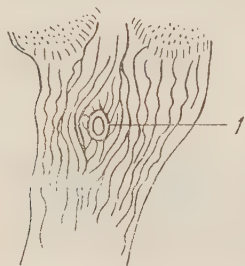


Рис. 1. Верхняя стенка задней части глотки, куда открывается пузырьный проток (1)

В отличие от других костистых, в плавательный пузырь умбры артериальная кровь поступает непосредственно из спинной аорты по пяти-шести парам пузырьных артерий (рис. 2). Капиллярная сеть в пузыре располагается под внутренним плоским эпителием. Венозная кровь собирается в две крупные вены, проходящие параллельно спереди назад в нижне-боковых стенках пузыря. Над пузырьным протоком обе эти вены сливаются в общую пузырьную вену, которая вливается в правый лимфоидный орган, а затем в нижнюю полую вену, наличие которой у костистых устанавливается впервые.

Лимфоидный орган, отделенный от почек (опистhoneфроса) расстоянием, равным длине плавательного пузыря, лежит на передне-боковых стенках последнего. Нижняя полая вена берет начало из хвостовой; в почке она принимает почечные вены и идет вперед справа от спинной аорты. Дойдя

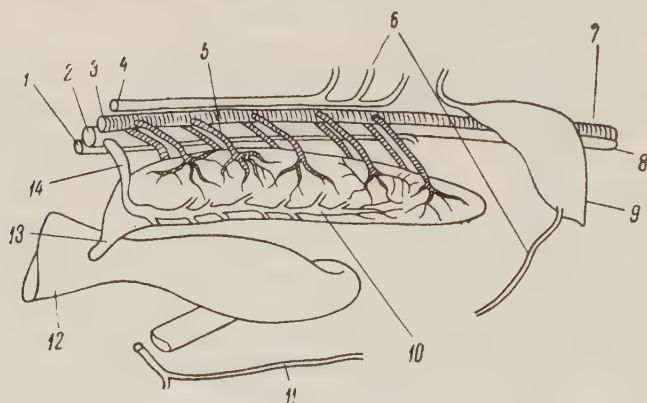


Рис. 2. Схема кровеносной системы плавательного пузыря умбры: 1 — правая кардинальная вена, 2 — нижняя полая вена, 3 — спинная аорта, 4 — левая кардинальная вена, 5 — пузырьная артерия, 6 — метамерные вены, 7 — хвостовая артерия, 8 — хвостовая вена, 9 — почка, 10 — левая пузырьная вена, 11 — брюшная вена, 12 — задняя часть глотки, 13 — пузырьный проток, 14 — общая пузырьная вена

до правого лимфоидного органа, полая вена входит в него, принимает в себя общую пузырьную вену и др., поворачивается вниз и у самого венозного синуса сливается с передней кардинальной веной, образуя очень короткий кьюверов проток. Задние кардинальные вены с почками не связаны. Они начинаются из метамерных сосудов (сегментальные вены) несколько впереди почек. Правая задняя кардинальная вена проходит справа от полой, а левая — слева от спинной аорты. Обе задние кардинальные вены в лимфатическом органе образуют подобие воротной системы, распадаясь на более мелкие сосуды. Из правого лимфоидного органа кровь поступает многими сосудами в полую вену, а из левого — через один общий проток в левую

переднюю кардинальную вену; кювьеров проток здесь более длинный, чем правый. Короткая брюшная вена, приняв кровь из передних конечностей, впадает в венозный синус. Сюда же вливается и одна крупная печеночная вена.

Корни аорты образуют только 1-ю или 2-ю пару выносящих жаберных артерий, тогда как 3-я и 4-я пары, сливаясь друг с другом, впадают непосредственно в спинную аорту.

Голова снабжается кровью парой сонных артерий, которые отходят от первой пары выносящих артерий и образуют впереди головной круг (рис. 3). Первая пара приносящих жаберных артерий значительно удалена от последующих трех пар.

Рассмотренные выше особенности строения кровеносной системы умбры не свойственны костистым, а только двоякодышащим и многоперам, а также высшим животным (амфибиям). Ни с многопером, ни тем более с двоякодышащими умбра генетически не связана. Парный асимметричный плавательный пузырь многопера и легкие двоякодышащих, по мнению большинства исследователей, не гомологичны пузырю костистых. Таким образом появление нижней поллой вены, специального кровоснабжения плавательного пузыря и т. п. можно рассматривать как приспособление к дополнительному пузырному дыханию, возникшее у разных групп рыб конвергентно.

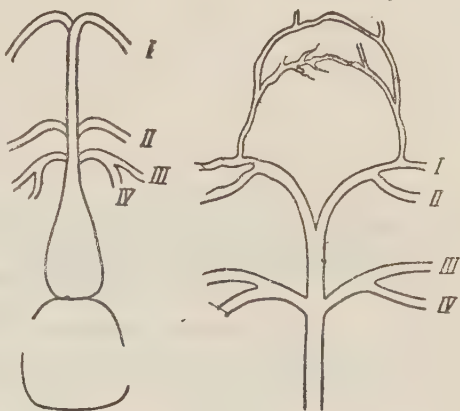


Рис. 3. Схема расположения приносящих и выносящих жаберных артерий (I, II, III, IV)

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова 1

Поступило
18 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Берг, Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран, 1, 1948. ² А. К. Макаров, Природа, № 2 (1936). ³ П. И. Павлов, Зоол. журн., 32, в. 2 (1953). ⁴ Н. В. Пучков, Физиология рыб, 1954. ⁵ Е. К. Суворов, Основы ихтиологии. 1948.

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

В. Н. ЖЕДЕНОВ

**ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ СЕРДЦА
У ВЫСШИХ ПЛАЦЕНТАРНЫХ ЖИВОТНЫХ И У ЧЕЛОВЕКА
В ИСТОРИЧЕСКОМ ОСВЕЩЕНИИ**

(Представлено академиком К. И. Скрибиным 14 II 1958)

Основным в развитии сердца является формирование его парных камер: желудочков и предсердий с ушками, включая синусный участок в правом предсердии и преддверие — в левом, а также его постоянные и временные отверстия (овальное отверстие и артериальный проток). Согласно нашим данным^(3,4), они претерпевают в ходе онтогенеза ряд закономерных преобразований, в принципе единых для всех млекопитающих; однако для человека характерен ряд резких отличий. Изучение сравнительной анатомии сердца^(2,3), позволило нам подойти к выяснению основных путей и закономерностей исторических преобразований сердца у млекопитающих^(2,4).

В последнее время изучение эмбрионального развития сердца у человека пополнилось рядом новых данных^(1,5—11,16)

Согласно нашим исследованиям, в формировании и развитии (эмбриональном и постэмбриональном) сердца у человека, по сравнению с высшими плацентарными животными, имеется ряд особенностей.

1. Сравнительно раннее стягивание и объединение венозного синуса с правым предсердием*. Оно завершается в основном уже к 9,8 (11,7) мм, тогда как при 9,0 (10,4) мм синусный участок еще резко отделен от предсердия. Он вскоре становится небольшим и вытянутым вдоль перегородки предсердий, а затем почти сливается с предсердием, но все же отграничен от него, особенно от значительного складчатообразного ушка. Обе полые вены локализуются (имеется еще развитая левая краниальная полая вена) к 9,0 мм, но более или менее характерными становятся к 25 (33) мм. Еще позднее (уже вторично) формируется довольно крупный и монолитный синусный участок правого предсердия (у животных он раздвоенный), принимающий обе полые вены под выраженным тупым углом друг к другу. При этом устье каудальной поллой вены несколько отставлено кверху от устья веночного синуса (образование утолщенного и малоподвижного нижнего sinus — septum), а устье краниальной поллой вены содержит слабые кольцевидные миокардные пучки (редуцированный гомолог имеющегося у животных специального миокардного образования — венозного мешка).

2. Формирование сложным путем за счет задне-нижних $2/3$ сильного правого синусного клапана особых вторичных клапанов. В результате образуются: крупный евстахийев клапан, серповидной формы при устье каудальной поллой вены, обрамляющей его снаружи и снизу, вплоть до лимбуса овального

* Понятия раннее и позднее условны — подразумевается отношение к общему времени эмбрионального развития. Здесь и далее имеется в виду длина зародыша затылочно-копчиковая, а в скобках — теменно-копчиковая.

отверстия, — эмбрионального значения и небольшой тебезиев клапан, глубокой полулунной формы при устье венечного синуса, с его наружной стороны, — пожизненного значения. У животных эти клапаны в типичном виде отсутствуют (в атипичной форме близки лишь у высших обезьян).

3. Отсутствие формирования на дефинитивной стадии развития выраженного межвенного (ловерова) бугорка. Он заменяется у человека лишь простым слабым прогнутием утолщенной верхней стенки предсердия*. В силу этого, а также отсутствия венозного мешка при устье краниальной полостей вены не формируется, как у животных, резкого подразделения синусной области на две части.

4. Формирование из небольшой вначале вестибулярной части левого предсердия дефинитивно 4 поперечно разобщенных (2 левых и 2 правых) устьев легочных вен. Они обрамлены, наподобие манжет, слабой миокардной мускулатурой. Это наблюдается к 25 (33) мм. Вторично вестибулярная часть достигает большой величины и вытягивается поперек в ширину. У животных вторично образуются только 3 устья, в силу объединения обоих задних, а миокардная мускулатура формирует на устьях специальные выросты предсердия наподобие сильных муфтообразных жомов (лакуны легочных вен).

5. Временное, чрезвычайно сильное и своеобразное развитие ушек предсердий. Оно происходит тотчас вслед за начальным формированием предсердий. Ушки начинают формироваться в виде выростов предсердий при 9,8 (11,7) мм и вскоре принимают обычную форму при крупной величине. Однако вслед за этим ушки, сильно вытягиваясь, принимают необычный вид — вид свободно свисающих, узких и извилистых, очень длинных, придатков (*apendices auriculares*), могущих достигать даже верхушки сердца; они начинают заметно развиваться с 12 (15) мм и достигают максимального развития к 20 (26) мм. При этом левый придаток уже, извилистее, но длиннее, в то время как первый шире, но короче. Собственно предсердия в это время невелики. В дальнейшем кишкообразные ушки укорачиваются, собираясь гармошкой, и превращаются в извилистые, лапчатые образования, лежащие в области венечной борозды, к 26 (34) мм, а к 40 (52) мм инволюция собственно придатков уже в основном закончена. У животных ушки не вытягиваются и не получают подобного своеобразного развития.

6. Постепенная закономерная редукция левого ушка (вторичное явление). Вначале сформированные (дефинитивные) ушки, после редукции их свисающих придатков, приобретают большие размеры, что хорошо заметно к 4—5 см **. Но вскоре на левом появляется резкая горловина (более ясно — к 7,0 см и резко — к 10—11,0 см), и оно начинает претерпевать медленную последовательную редукцию (после 11,0 см). К моменту рождения ушки еще крупнее обычного. Редукция левого ушка продолжается вплоть до взрослого состояния, когда оно принимает вид небольшого лапчатого придатка с узкой горловиной.

7. Довольно сложные изменения постоянных отверстий сердца после их формирования. Входные отверстия, т. е. устья впадающих в предсердия вен, получают постепенное развитие вокруг их сложной миокардной мускулатуры — различно у разных вен и очень своеобразно у человека (см. выше). Они играют роль особых дополнительных сократительных механизмов (констрикторов) типа «предпредсердий».

* У животных межвенный бугорок резко выражен еще эмбрионально. Он направляет ток крови из горизонтально лежащей у них краниальной полостью вены вниз — в предсердно-желудочковое отверстие. Отсутствие у животных евстахиева клапана компенсируется у многих особым скатом переднего края овального отверстия (лимбусом).

** Здесь и далее указывается теменно-копчиковая длина плодов.

Промежуточные отверстия, т. е. предсердно-желудочковые, а также выходные отверстия, т. е. артериальные, неоднократно меняют свою форму и соотносительные размеры в соответствии с изменениями плацентарного кровотока. Створки предсердно-желудочковых отверстий вторично изменяются. Из них выделяются: а) слабым развитием — пристеночная створка двухстворного клапана, могущая нередко иметь деформированный вид (тип мелкой, бахромчато изрезанной створки) и б) мощным развитием — аортальная створка (отграничивает собой выводной конус). В правом желудочке задний септальный сосковидный мускул (или соответствующая ему группа мускулов) у человека сместилась (полностью или частично) на боковую стенку. Наблюдаются частые варианты числа и формы створок за счет развития имеющихся в углах отверстий мелких добавочных створок и раздробленности основных створок.

8. Приобретение в процессе развития овальным отверстием и его клапаном своеобразной формы. Простой, створчатого типа, широкий клапан укорочен, а само отверстие округло и велико. В силу этого после рождения клапан часто или не прикрывает полностью овальное отверстие, оставляя щелеобразную пройму, или прикрывает его, но в обрез и не может, следовательно, срастись с лимбусом. В результате этого постэмбрионально наблюдаются различные виды незаращения овального отверстия.

9. Резко отличная форма артериального (боталлова) протока, особенно к концу эмбрионального периода. Он у человека сравнительно узок (примерно равен одной из двух ветвей легочной артерии) и ответвляется или в самом углу раздвоения легочной артерии, или даже от самого начала левой ее ветви. Его незаращение имеет место лишь в редких случаях.

10. Как следствие вышесказанного — более прогрессивный в целом тип плацентарного кровообращения. Переключение большей части тока крови в самом сердце — через овальное отверстие и наоборот, меньшая часть кровотока осуществляется вне сердца — через боталлов проток. Следствием этого является иное, чем у животных, качество смешанной плацентарной крови, чем достигается: а) усиленное развитие еще до рождения восходящей аорты; б) более усиленное кровоснабжение артериально-насыщенной кровью головы и грудных конечностей; в) большее снабжение легких менее артериально-насыщенной кровью (ускоренный рост легких и дофункциональное, перед рождением, развитие малого круга кровообращения) и др.*

11. Ряд своеобразных черт в развитии внешней формы и размеров сердца. Отчасти это связано с резким изменением его положения.

12. Относительно более быстрый темп формирования внешне характерного, монолитного (дефинитивного) сердца (единой желудочковой его части). Уже сразу по сформировании желудочков устанавливается асимметрия между ними в их величине и форме: левый желудочек заметно крупнее правого и, кроме того, длиннее и уже его. Он своим свободным концом, сравнительно с правым, значительно выдвигается вниз и формирует верхушку сердца (к 10 мм). У животных длительно сохраняется раздвоенность желудочков.

Приматы (высшие — узконосые обезьяны) в отношении эмбрионального развития сердца обычно занимают переходное положение от других высших

* Проведенные прижизненные определения степени насыщенности кислородом порции крови различных участков сердца и сосудистой системы, в результате ее многократного смешивания (перед рождением) у ягнят⁽¹⁷⁾, а также подобные же наблюдения путем применения контрастной массы у плодов человека⁽¹⁸⁾ полностью подтвердили наши предыдущие положения и обоснования этого вопроса, исходящие из морфологической характеристики этих участков сердца и смежных сосудов.

плацентарных животных к человеку, приобретая,¹ вместе с тем, в филогенезе свои характерные черты.

Одесский сельскохозяйственный
институт

Поступило
24 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Барт, Эмбриология, М., 1951. ² В. Н. Жеденов, Тр. 5. Всесоюз. съезда анатомов, гистологов и эмбриологов, 1949 г., Л., 1951. ³ В. Н. Жеденов, Легкие и сердце животных и человека, М., 1954. ⁴ В. Н. Жеденов, Тез. докл. 2 совещ. эмбриологов СССР, М., 1957. ⁵ М. Б. Новиков, Тр. Астраханск. мед. ин-та, 12, в. 1 (1956). ⁶ Г. А. Шмидт, Эмбриология животных, ч. II, 1953. ⁷ М. Слага, Entwicklungsgeschichte des Menschen, Leipzig, 1955. ⁸ K. J. Franklin, Cardiovascular Studies Springfield, USA, 1948. ⁹ K. Goerttler, Normale und pathologische Entwicklung des menschlichen Herzens, Stuttgart, 1958; W. J. Hamilton, J. D. Boyd, H. W. Mossman, Human Embryology, Cambridge, 1952. ¹⁰ R. H. Licata, Am. J. Anat., 94, № 1 (1954). ¹¹ B. M. Patten, Human Embryology, Philadelphia — Toronto, 1947. ¹² E. Pernkopf, W. Wirtinger, Zs. Anat. u. Entwicklungsgesch., 100, H. 5—6 (1933). ¹³ H. Rouviere, Development du coeur, Nouveau traité de médecine, F. X, 2, p. 2, Paris, 1933. ¹⁴ J. Tandler, Anatomie des Herzens, Jena, 1913. ¹⁵ W. Wirtinger, Anat. Anz., 84, № 3—4 (1937). ¹⁶ O. Zietzschmann, O. Krölling, Entwicklungsgeschichte der Haustiere, Berlin u. Hamburg, 1955. ¹⁷ G. Born, G. Dames, J. Mott, J. Widdicombe, Cold Spring Harb. Sympos. Quant. Biol., N. Y., 19 (1954). ¹⁸ J. Lind, C. Wegelius, ibid.

Я. А. МЕЕРСОН

К ВОПРОСУ О РАЗВИТИИ ФУНКЦИИ ОТВЛЕЧЕНИЯ И ОБОБЩЕНИЯ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 25 IV 1958) ¹

Одним из проявлений обобщающей функции второй сигнальной системы является использование общих понятий для анализа явлений внешнего мира. И. П. Павлов назвал понятия общими комплексами второй сигнальной системы и неоднократно указывал на их исключительную роль в процессе познания. Однако роль эта изучена физиологами еще мало.

В нашей работе мы пытались в различных экспериментальных условиях исследовать функциональное значение общих понятий у детей 3-, 5- и 7-летнего возраста. Различие в экспериментальных условиях заключалось в том, что испытуемым для систематизации давались наряду с непосредственными также словесные раздражители, и в том, что исследование проводилось как путем образования избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки, так и путем естественного эксперимента.

Убедившись, что те или иные понятия имеются в словаре детей, мы приступали к выработке на речевом подкреплении ряда рефлексов на раздражители, относящиеся к одному понятию, например к понятию «одежда», и ряда дифференцировок, относящихся к другому понятию, например к понятию «посуда». У каждого ребенка такие системы вырабатывались на картинки с изображением предметов и на словесные раздражители. У одних детей вначале вырабатывалась система на непосредственные, а у других на словесные раздражители. Всего применялось 6 пар словесных и 6 пар непосредственных раздражителей.

После того как у детей было выработано несколько рефлексов и дифференцировок, они большей частью «с места» начинали реагировать на предъявление новых раздражителей, что и рассматривалось нами как показатель образования избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки. После опытов по образованию избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки (независимо от того, удалось это или нет) испытывалось действие произносимых экспериментатором соответствующих слов-понятий. До испытания общих понятий и вслед за их испытанием у детей по определенной схеме собирался отчет.

На рис. 1 А представлены результаты выработки избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки на систему словесных, а на рис. 1 Б — на систему непосредственных раздражителей. Как видно из этих рисунков, у детей 3 лет избирательно-обобщенный рефлекс и дифференцировка вырабатывались как на систему непосредственных, так и на систему словесных раздражителей меньше, чем в половине случаев, в то время как у детей 5 и 7 лет эта выработка наблюдалась всегда. Вместе с тем, чем старше был возраст детей, тем быстрее происходило образование избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки. Выявились заметные возрастные различия в самом процессе их образования. Если у детей 3 лет образование избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки осуществлялось постепенно — путем все более быстрой выработки каждого нового рефлекса и каждой новой дифференцировки, то у ряда детей 5 лет и у всех детей

7 лет избирательно-обобщенный рефлекс и дифференцировка появлялись как бы внезапно, скачкообразно. Нам кажется, что такая скачкообразная выработка, т. е. выработка по механизму внезапного замыкания, является показателем большего участия в этом процессе второй сигнальной системы.

При сопоставлении данных, представленных на рис. 1, обращает на себя внимание то, что у детей всех возрастных групп образование избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки на систему словесных раздражителей происходило быстрее, чем на систему непосредственных раздражителей.

Рис. 2 показывает, что с возрастом увеличивается число адекватных реакций на слова-понятия. Однако правильные реакции на слова-понятия имели место реже по сравнению с образованием избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки. Даже у части тех детей 3 и 5 лет, у которых отмечалось образование избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки, реакции на слова-понятия либо отсутствовали, либо были неверными. Лишь у детей 7-летнего возраста образованию избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки всегда сопутствовали и правильные реакции на слова-понятия.

Сравнивая рис. 2 А и Б, можно убедиться, что среди детей 3-летнего возраста число верных реакций на слова-понятия было больше тогда, когда система вырабатывалась на словесные раздражители.

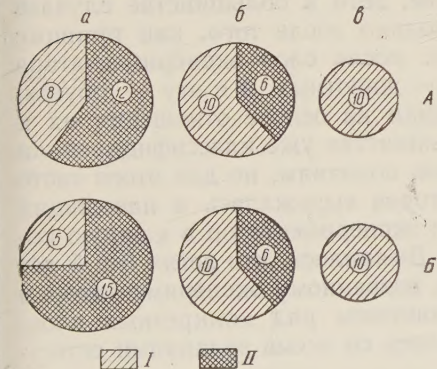


Рис. 2. Реакции детей на слова — общие понятия после выработки системы на словесные (А) и непосредственные (Б) раздражители. а — в — см. рис. 1, I — дети, у которых реакции на общие слова были правильными, II — дети, у которых реакции на общие слова были неправильными

жители; так, тарелку ребенок называл чаще, чем кастрюлю, а штаны — чаще, чем юбку. Положительные раздражители, назывались детьми чаще, чем тормозные. Лучше отражались в отчетах раздражители, применявшиеся на первом и последнем местах в системе.

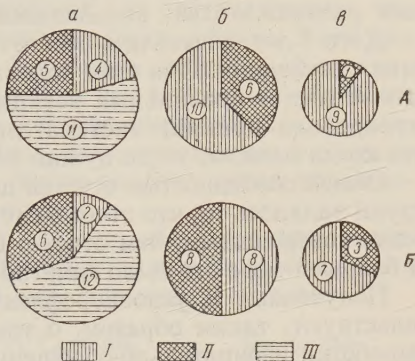


Рис. 1. Выработка избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки на систему словесных (А) и непосредственных (Б) раздражителей. а — 3-летки, б — 5-летки, в — 7-летки. I — дети, у которых обобщенный рефлекс и дифференцировка появились во 2—4-м испытании, II — дети, у которых обобщенный рефлекс и дифференцировка появились после 4-го испытания, III — дети, у которых обобщенный рефлекс и дифференцировку выработать не удалось

Отчет детей о системе раздражителей имел две основные формы. В одних случаях дети, не называя общих понятий, просто перечисляли отдельные конкретные раздражители, т. е., например, говорили: «пальто, платье, кофта, тарелка, чашка»...В других случаях дети сразу называли соответствующие общие понятия, т. е. говорили, что были «одежда» и «посуда». У детей 3 лет как до испытания общих понятий, так и после их испытания резко преобладала первая форма отчета. Эта форма отчета являлась господствующей и у тех из них, у которых избирательно-обобщенный рефлекс и дифференцировка образовались и у которых наблюдались верные реакции на слова-понятия. Обнаружилось, что в первую очередь в отчетах детей отражались наиболее знакомые ребенку раздра-

У детей 5 лет до испытания общих понятий также преобладал отчет в форме перечисления конкретных раздражителей. Однако в отличие от того, что наблюдалось у детей 3-летнего возраста, достаточно было экспериментатору назвать соответствующие общие понятия, чтобы в них сразу включилась вся система и чтобы ребенок, уже не прибегая к перечислению отдельных раздражителей, пользовался этими понятиями для отчета.

Дети 7 лет называли в отчете общие понятия, как правило, еще до испытания последних. При этом половина испытуемых 7 лет тотчас после появления «с места» правильных реакций, а иногда даже раньше этого сами формулировали принцип систематизации и, например, говорили: «А я знаю, что когда одежда, тогда нужно нажимать, а когда посуда, тогда нельзя».

Общей особенностью отчетов детей всех обследованных нами возрастных групп являлось то, что отчет о системе словесных раздражителей был обычно более совершенным, чем отчет о системе непосредственных раздражителей. В большей мере это было заметно у детей 3 и 5 лет.

Полученные в условнорефлекторных экспериментах материалы свидетельствуют, таким образом, о том, что использование общих понятий для выработки избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки доступно детям в большей мере, чем адекватное реагирование на эти понятия. Наименее доступной детям является задача, в которой требуется указать на принцип систематизации, т. е. назвать в отчете понятия, на основе которых эта систематизация производилась. Тот факт, что общие понятия легче используются для систематизации и скорее называются в тех случаях, когда раздражителями служат слова, объясняется, по-видимому, тем, что общие понятия более тесно связаны со словесными обозначениями объектов, чем с соответствующими реальными объектами.

При обследовании детей в естественном эксперименте было обнаружено, что никто из испытуемых 3-летнего возраста не смог произвести классификацию картинок, сообразуясь с отношением их к соответствующему понятию. Дети либо беспорядочно раскладывали предложенные для классификации картинки, либо классифицировали их по признакам цвета, формы и величины. Даже тогда, когда экспериментатор сам начинал классификацию, предлагая испытуемым продолжить ее, дети в большинстве случаев не могли справиться с этой задачей. И только после того, как принцип классификации ребенку указывался, т. е. после слов экспериментатора «в эту коробочку положи игрушки, в эту — животных, а в эту — обувь», часть детей начинала раскладывать картинки на основе отношения их к данным понятиям. Дети 5 лет в своем большинстве уже классифицировали картинки по линии отношения их к нужным понятиям, но для этого часто требовалась помощь экспериментатора, которая выражалась в наводящих вопросах и замечаниях, а также в том, что экспериментатор в каждую коробку клал по одной или по две картинки. Выявилось, что детям 3 и 5 лет значительно легче было подобрать слова к названному экспериментатором общему понятию, чем обозначить этим понятием ряд конкретных слов. Дети 7 лет большей частью верно справлялись со всеми заданиями естественного эксперимента.

При опросе испытуемых о заданиях естественного эксперимента оказалось, что дети 3 лет, придерживавшиеся при классификации каких-либо определенных признаков, будь то цвет, форма, величина или (в исключительных случаях) отношение к определенному виду, не могли обычно указать на это, но так же, как и в отчетах о выработке системы, прибегали к перечислению конкретных раздражителей. Дети 5 лет иногда говорили в отчете о признаках, послуживших им основой для классификации. Дети же 7 лет делали это почти всегда.

Следовательно, в ходе естественного эксперимента были получены материалы, во многом сходные с данными опытов по выработке избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки.

Результаты исследования позволяют наметить некоторые этапы форми-

рования у детей общих понятий. На первом этапе имеющиеся в словаре детей общие понятия практически почти не используются ими или используются лишь в некоторых облегченных условиях. Затем следует этап, когда дети, используя общие понятия в целях систематизации, оказываются подчас еще не в состоянии воспользоваться ими для отчета. И, наконец, наступает этап, когда общие понятия используются как для систематизации, так и для отчета. В отношении тех понятий, которые были избраны нами для исследования, первый этап соответствовал 3-летнему, второй — 5-летнему и третий — 7-летнему возрасту. Следует отметить, что в условиях образования избирательно-обобщенного рефлекса и дифференцировки, т. е. в условиях, когда объекты одного понятия являлись положительными, а объекты другого отрицательными раздражителями, общие понятия легко использовались детьми для систематизации и для отчета.

В целом изложенные выше факты могут служить убедительным доказательством того разрыва, который часто существует между наличием в речи ребенка тех или иных общих понятий и их практическим значением.

Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова
Академии наук СССР

Поступило
22 IV 1958

